N° d'ordre : 134

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI BOUAS - LAURENT

LICENCIÉ ès SCIENCES PHYSIQUES

PHARMACIEN

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

MAÎTRE - ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1re Thèse - Sur divers composés monosubstitués et disubstitués de l'anthracène et leur photopolymérisation.

2me Thèse - Transferts T → T inter et intramoléculaires

Soutenues le Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. CALAS, Doyen,	Président
PRÉVOST, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	Examinateurs
ROUSSET, Professeur	
Mlle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	
M. LALANDE, Professeur	

1964

Editions TEX 61-63 Cours de la Martinique, BORDEAUX - Téléph. 29.14 01

UNIVERSITE
DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN HONORAIRE

M. BRUS

DOYEN

M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIS	Chimie biologique et physiologie végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
	PACAULT	Chimie physique
	SCHŒLLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIPPEAU-GAYON	Œnologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	DIEUZEIDE	Biologie générale
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire
	HAGENMULLER	Chimie minérale
	ALLARD	Chimie
	CRELOCH	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
MM.	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOTTIS	Géologie approfondie
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mlles	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE

M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques
	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
MM.	HARDY	Chimie - C.S.U. de Pau
	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON (P.)	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENRATH	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF M. LLORENS

N° d'ordre : 134

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI BOUAS - LAURENT

LICENCIÉ ès SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN
LAURÉAT DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
MAITRE - ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1re Thèse - Sur divers composés monosubstitués et disubstitués de l'anthracène et leur photopolymérisation.

2me Thèse - Transferts T → T inter et intramoléculaires

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Soutenues le Octobre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. CALAS, Doyen,	Président
PRÉVOST, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	Examinateurs
ROUSSET, Professeur	
Mlle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	
M. LALANDE, Professeur	

1964

Editions TEX 61-63 Cours de la Martinique, BORDEAUX - Téléph. 29.14 01

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR RAYMOND CALAS

DOYEN DE LA FACULTE DES SCIENCES DE BORDEAUX

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549623_0001

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de Monsieur le Professeur CALAS, Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Après m'avoir donné le goût de la chimie organique par son enseignement, mon Maître m'a constamment guidé et encouragé au cours de ce travail et témoigné de nombreuses marques de sollicitude. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance.

J'ai eu en Monsieur le Professeur LALANDE un conseiller et un critique sûr qui a su m'encourager très amicalement. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur PREVOST m'a fait l'honneur de venir de Paris pour juger mon travail. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur ROUSSET, membre correspondant de l'Institut, mes sincères remerciements pour les entretiens fructueux qu'il m'a accordés ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mlle JOSIEN, Professeur à la Sorbonne, m'a accueilli dans son laboratoire bordelais de spectroscopie infrarouge et ne m'a jamais ménagé ses conseils. Elle a également bien voulu faire partie de mon jury de thèse. Je lui en exprime ma vive gratitude.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur MAURET pour la détermination des moments dipolaires. J'ai eu avec Monsieur le Professeur FRAINNET des entretiens pleins d'enseignement pour lesquels je le remercie. Je suis très obligé à Monsieur le Professeur VALADE pour son aide toujours amicale et à Monsieur LASCOMBE, Maître de Conférences, pour ses conseils précieux.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme F. MOULINES, Docteur de troisième cycle, collaboratrice de Monsieur le Professeur CALAS, pour sa compétence et sa gentillesse qui ont rendu très agréable le travail en commun.

Je suis très obligé à tous mes camarades des laboratoires de Chimie Organique et de Spectroscopie infrarouge qui ont facilité mon travail, comme au personnel technique, notamment Mlle CAMI.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur le Doyen BRUS, Directeur de l'Institut du Pin, qui a mis à ma disposition le spectrophotomètre U.V. J'adresse également mes remerciements au Service de microanalyse du C.N.R.S.

INTRODUCTION

L'anthracène et un grand nombre de ses dérivés se polymérisent sous l'influence du rayonnement ultraviolet. Si la polymérisation de l'anthracène, depuis sa découverte par FRITSCHE en 1867, a donné lieu à de nombreux travaux, il n'en était pas de même pour ses dérivés.

MM. CALAS et LALANDE (1 à 5) ont été les premiers à étudier systématiquement la photopolymérisation des dérivés mésoanthracéniques; voici leurs conclusions qui paraissent générales :

1 - Les photopolymères des dérivés mésoanthracéniques sont peu solubles et non fluorescents. Leur spectre ultraviolet révèle toujours la saturation des sommets méso.

2 - On peut admettre que ce sont tous des dimères, ce qui paraît normal d'après la structure qu'on peut raisonnablement leur attribuer; ceci a été démontré dans tous les cas où les déterminations de masse moléculaire ont été possibles.

3 - La décomposition thermique du dimère conduit toujours au monomère.

4 - Les mesures du moment dipolaire de certains d'entre eux, d'une part, des considérations d'ordre stérique et électronique, d'autre part, ont permis à ces auteurs de conclure à la généralité de la structure "trans" ("tête à queue").

5 - Enfin, les mêmes considérations les ont amenés à proposer un mécanisme polaire pour rendre compte de la formation des photopolymères.

Dans la première partie de notre travail, nous avons envisagé de nouveaux aspects de la photopolymérisation des dérivés monosubstitués.

Le vinyl-9 anthracène a tout d'abord retenu notre attention. En effet, ce composé, soumis au rayonnement ultraviolet pouvait, a priori, subir une polymérisation vinylique ou une photodimérisation mésoanthracénique. Nous montrerons qu'il donne naissance à un photopolymère du deuxième type. Ceci nous a conduit, au passage, à examiner le cas du vinyl-1 anthracène qui se comporte comme son isomère en 9.

D'autre part, il nous a paru qu'il pouvait exister une exception à la règle de la dimérisation en trans, à condition de considérer le deutérium comme un substituant (ce qui présente peu d'intérêt au point de vue chimique, mais devient très important en spectroscopie).

En effet, le deutérium semblable à l'hydrogène stériquement et électroniquement, ne doit pas, en première approximation, orienter la photopolymérisation; le produit de l'irradiation du deutério-9 anthracène est donc vraisemblablement un mélange en proportions égales ou très voisines des dimères "cis" et "trans". C'est ce que nous avons montré en le comparant par spectrographie infrarouge avec le dimère du deutério-9 anthracène "trans" que nous avons préparé à l'état pur.

La synthèse de ce dernier composé s'est avérée délicate; elle a pu être menée à bien en utilisant une réaction particulière des organomagnésiens sur le dimère du bromo-9 anthracène; cette réaction ainsi que la réaction anormale du magnésium sur le même dimère ont été étudiées.

Afin de compléter l'étude précédente, nous avons photopolymérisé le dideutério-9,10 anthracène, encore inconnu, préparé les deutério-1 et -2 anthracènes et examiné leurs spectres infrarouges.

Enfin, toujours dans le cadre de la photopolymérisation des dérivés monosubstitués, nous avons synthétisé les photopolymères de quelques dérivés anthracéniques substitués en 1 et 2 afin de les comparer entre eux ainsi qu'avec leurs isomères en 9, au point de vue, d'une part, de leur stabilité, d'autre part, du rendement chimique de la photopolymérisation dans des conditions normalisées.

Par ailleurs, MM. CALAS et LALANDE n'avaient pas examiné la photopolymérisation de dérivés substitués à la fois en méso et sur un noyau latéral. C'est cette étude qui fait l'objet de la deuxième partie de notre travail. Nous nous sommes limité aux dérivés disubstitués-1,10, car l'influence d'un substituant en 1 doit être plus grande que celle d'un substituant en 2, envisageant également le cas du diméthyl-1,9 anthracène. Notre choix s'est porté sur les substituants Br, Cl, CN et CH_3; les trois premiers présentent une parfaite symétrie autour de la liaison carbone-substituant : ceci est important pour les conclusions que l'on peut tirer des moments dipolaires en ce qui concerne les positions respectives des substituants.

Douze monomères, dont dix n'étaient pas connus, ont été préparés et identifiés par voie physique ou chimique. L'étude des spectres d'absorption infrarouge et ultraviolette de ces composés nous a permis d'apporter une contribution à l'interprétation des effets électroniques des substituants à l'état fondamental et à l'état excité.

Enfin, en comparant l'aptitude à la photopolymérisation de ces dérivés disubstitués de l'anthracène, nous avons tenté de mettre en évidence l'influence, sur

ce phénomène, de la nature et de la position respective des deux substituants.

Notre étude sera divisée de la manière suivante :

GENERALITES

Conditions expérimentales et considérations théoriques sur la photopolymérisation.

PREMIERE PARTIE

DERIVES MONOSUBSTITUES DE L'ANTHRACENE

CHAPITRE I - Photopolymères du vinyl-9 et du et du vinyl-1 anthracène

CHAPITRE II - Photodimères du deutério-9 anthracène et réactions anormales du dibromo-9,10' dianthracène

I - Monodeutério et dideutérioanthracène
II - Photopolymères cis et trans du deutério-9 anthracène
III - Réactivité particulière du dibromo-9,10' dianthracène

CHAPITRE III - Photopolymérisation comparée de dérivés monosubstitués en 1, 2 et 9

DEUXIEME PARTIE

DERIVES DISUBSTITUES DE L'ANTHRACENE

CHAPITRE I - Préparation et identification des monomères

CHAPITRE II - Etude spectrale dans l'ultraviolet : influence de la nature et de la position des substituants

CHAPITRE III - Photopolymérisation comparée

CHAPITRE IV - Etude infrarouge de la fréquence de vibration $\nu(C\equiv N)$ dans les monomères et les polymères à fonction nitrile

RESUME ET CONCLUSIONS

GENERALITES

Conditions expérimentales et considérations théoriques sur la photopolymérisation

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les descriptions données par R. CALAS et R. LALANDE (1) sont reprises et complétées :

1°/ MONTAGE POUR L'IRRADIATION.

Le rayonnement est fourni par une lampe à vapeur de mercure à enveloppe de quartz - Philips (HPK 125 watts) - d'une durée de vie de 1000 heures. On peut admettre que la source est d'intensité pratiquement constante.

Des expériences répétées avec la même lampe à des périodes différentes conduisent à des rendements en photodimères identiques. La puissance du brûleur est suffisante puisque l'anthracène et certains de ses dérivés sont transformés presque quantitativement en dimères, en moins d'une heure.

Le montage est constitué par un ballon en "Pyrex" contenant la solution à irradier, surmonté d'un simple réfrigérant; il est situé, pour un même solvant, à la même distance de la lampe. Un écran métallique cylindrique, auquel est fixé le brûleur, réfléchit les rayons sur le ballon. Aucune précaution n'est prise pour opérer à l'abri de l'oxygène (aux concentrations où nous opérons, il n'y a pas formation de photooxydes).

Une variante * consiste à refroidir la solution par un réfrigérant plongeant où circule un fluide thermostaté et à chasser l'air chaud environnant le ballon à l'aide d'un ventilateur. Nous avons pu ainsi réaliser des irradiations entre 25 et 30°. Ce dernier montage impose de travailler sur de petits volumes ($\simeq$ 25 ml).

2°/ CONDITIONS D'IRRADIATION.

- Concentration : Le rendement en photopolymère dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la concentration de la solution du monomère; ceci a été mis en évidence par plusieurs auteurs (6) (7).

* J. VALADE & J.C. POMMIER. - Communication privée.

Pour simplifier, nous avons opéré systématiquement à 1 % (1 g pour 100 ml de solvant). Comme les monomères étudiés ont des masses moléculaires voisines, cette concentration correspond à environ 5.10^{-2} mole l^{-1}.

Cependant, dans certaines expériences, il a été nécessaire d'opérer exactement à la même concentration moléculaire.

- Solvant : Le solvant qui nous a donné les meilleurs résultats est l'éther, car il reste, dans la plupart des cas, incolore à la fin de l'irradiation; nous l'avons adopté comme solvant étalon. Nous avons utilisé éventuellement l'alcool ou le benzène.

- Température : On opère, en général, au reflux du solvant. Comme nous le verrons plus loin, pour préciser quelques résultats, nous avons également irradié les solutions à 25-30°.

- Durée : Les monomères sont, en général, soumis au rayonnement pendant 24 heures; mais, lorsque la vitesse de polymérisation est grande, quelques essais comparatifs ont porté aussi sur quelques heures ou des fractions d'heure.

Au cours de l'exposé, nous appellerons conditions normales : solution à 1 % dans l'éther à l'ébullition pendant 24 heures.

3° / TEMPERATURE DE FUSION.

a) Polymères : Comme l'ont signalé R. CALAS et R. LALANDE (1), c'est la température de décomposition instantanée que l'on observe. Prise avec soin, au bloc Maquenne, par le même opérateur, elle est assez caractéristique, mais elle peut varier d'un opérateur à l'autre.

b) Monomères : Les points de fusion sont presque tous pris à l'aide du banc chauffant Kofler.

4° / SEPARATION DU PHOTOPOLYMERE ; RENDEMENT CHIMIQUE ; PRECISION.

La séparation du photopolymère s'avère généralement aisée, en raison de sa très faible solubilité. Mais le photoproduit brut doit être recristallisé dans le benzène ou le T.H.F. (ce dernier solvant de point d'ébullition plus bas, est employé pour les polymères particulièrement sensibles à la chaleur).

La cristallisation fractionnée est contrôlée par spectrographie infrarouge (en pastilles de KBr).

Nous avons opéré sur des quantités inférieures ou égales à 1 g, en raison de la difficulté qu'il y a d'obtenir certains monomères; notons que l'on n'a guère intérêt à irradier plus de 1 g à la fois, l'intensité du rayonnement reçu par la solution diminuant très vite si l'on augmente les dimensions de l'appareil.

En opérant sur des quantités identiques, avec le même appareillage, en particulier la même source, pour une série d'expériences faites au cours de la même

journée, on trouve des résultats reproductibles avec une erreur qui ne dépasse pas 5 %.

5° / DECOMPOSITION THERMIQUE.

Les photopolymères régénèrent le monomère par décomposition thermique. Mais le rendement est rarement quantitatif car il se produit une pyrolyse partielle.

Nous avons systématiquement vérifié que tous les photopolymères que nous avons préparés et décrits comme tels ont donné le monomère par dépolymérisation thermique.

II - CONSIDERATIONS THEORIQUES

1° / ABSORPTION DU RAYONNEMENT.

a) Le "Pyrex" dans lequel sont irradiés les composés anthracéniques absorbe la presque totalité du rayonnement jusqu'à 3500 Å, en particulier la zone de 2500 à 2700 Å correspondant au deuxième état excité (bandes A et B ou région I de la nomenclature de R.N. JONES (8)). Le verre "Pyrex" transmet 80 à 90 % de l'énergie incidente aux longueurs d'onde égale ou supérieures à 3500 Å. Le fait que les dérivés anthracéniques se polymérisent dans ce verre montre que la zone d'absorption au delà de 3500 Å (région II) est responsable de l'activation des sommets méso. La figure 1 représente le spectre d'absorption de l'anthracène. Celui de ses dérivés, comme nous le verrons, est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Notons que les photodimères étudiés n'absorbent pas au delà de 3300 Å.

b) Nous avons représenté sur la figure 2 la partie du spectre d'émission de la lampe à irradier qui nous intéresse : en deçà de 3500 Å le rayonnement est pratiquement absorbé par le verre; au delà de 4200 Å, l'absorption des molécules étudiées est généralement nulle ou peu intense. La lampe émet un fond continu dû à la haute pression de fonctionnement, d'intensité négligeable en première approximation par rapport à celle des deux raies; celles-ci ont une largeur approximative de 100 Å. (En fait, nous employons le terme de "raie" pour bande passante).

c) Tous les dérivés de l'anthracène présentent des absorptions correspondant à la "raie" émise par la lampe à 3660 Å et quelques uns à la "raie" à 4050 - 4080 Å. Les composés qui absorbent le plus d'énergie doivent se polymériser plus vite (tous les autres facteurs de la réaction étant égaux). Aussi, faut-il tenir compte des spectres d'absorption ultraviolette des monomères, surtout dans les régions 3600-3700 et 4000-4100 Å. Ces derniers ont été enregistrés généralement en utilisant le cyclohexane comme solvant, les hydrocarbures saturés étant peu favorables aux associations avec le soluté. Nous avons utilisé aussi l'alcool, l'éther et le benzène, qui sont les solvants de polymérisation.

Cependant, les spectres d'absorption ont été déterminés à une température d'environ 25-30° alors que la plupart des polymérisations ont lieu à température d'ébullition du solvant (35 ou 80°). L'augmentation de température provoque un

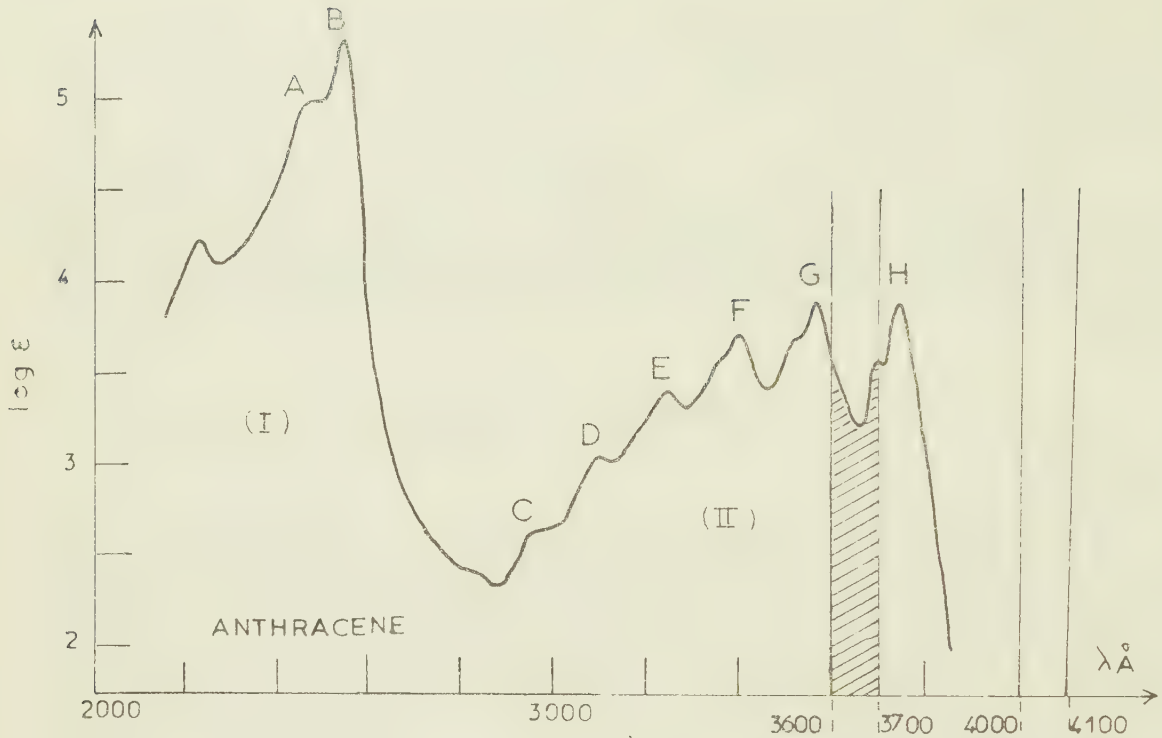

log ε
5
4
3
2
A
B
C
D
E
F
G
H
(I)
(II)
ANTHRACENE
λÅ
2000
3000
3600
3700
4000
4100

fig.1

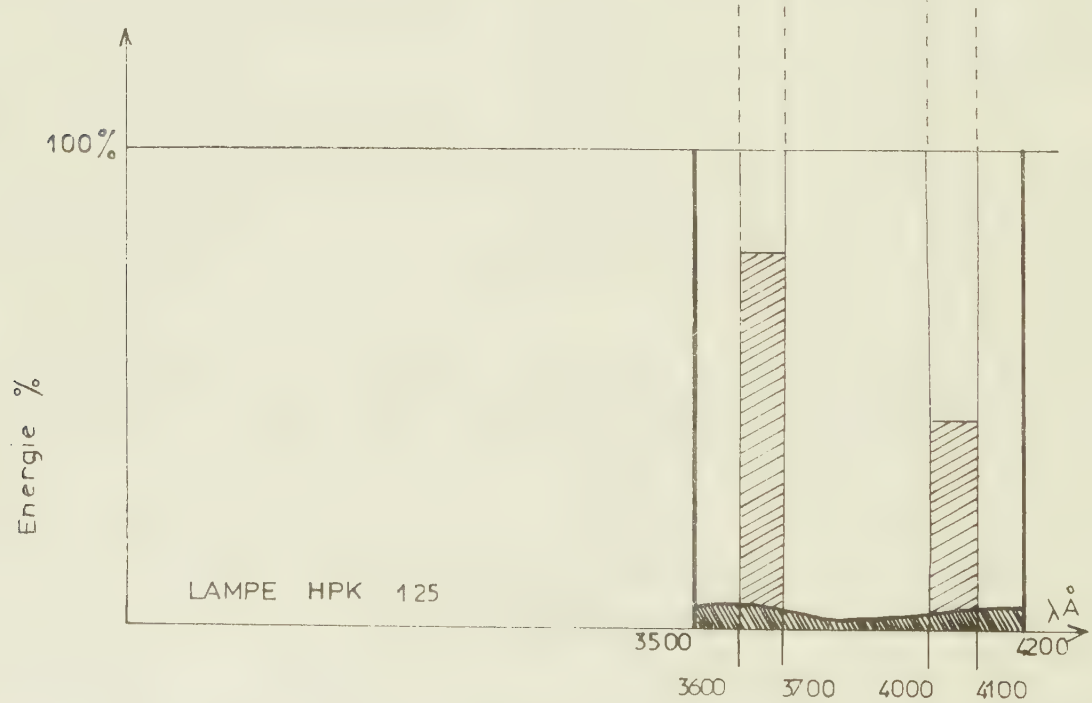

100%
Energie %
LAMPE HPK 125
λÅ
3500
4200
3600
3700
4000
4100

fig. 2

élargissement des bandes et nous supposerons qu'elle ne modifie pas profondément la différence d'intensité d'absorption surtout lorsque celle-ci est grande; nous avons repris dans trois cas la polymérisation à 25-30°, afin d'éliminer cette hypothèse supplémentaire.

Le rendement chimique en photodimère est donc lié à la quantité d'énergie absorbée par le monomère. Le nombre de molécules de photodimères formés par rapport au nombre de photons absorbés constitue le rendement quantique.

Nous ne l'avons pas déterminé, ce qui nous obligera à faire quelques réserves dans nos conclusions.

Cette détermination, particulièrement longue et difficile, n'aurait cependant pas suffi à résoudre le problème de la photopolymérisation comparée, comme nous le verrons par la suite.

2° / ETUDE CRITIQUE DES TRAVAUX D'AUTRES AUTEURS.

a) Afin de déterminer le rendement quantique, divers auteurs (7) (9) ont été amenés à utiliser des conditions expérimentales différentes des nôtres. La radiation monochromatique du mercure à 3.660 Å est dirigée sur une solution très diluée (environ 10^{-3} mole par litre) à une température d'environ 20°. La quantité de photoproduit est souvent trop faible pour être isolée, cristallisée, pesée. Il est plus commode de mesurer l'absorption dans les grandes longueurs d'onde, proportionnelle à la quantité de dérivé anthracénique restant après irradiation.

A cette concentration, plusieurs processus photochimiques peuvent avoir lieu :

1 - la fluorescence, inhibée par une augmentation de la concentration en composé irradié ou en oxygène.

2 - la photooxydation qui diminue par augmentation de la concentravion et varie beaucoup selon la nature du solvant. Ch. DUFRAISSE et M. GERARD (10), en particulier, ont remarqué que le sulfure de carbone favorisait la photooxydation, alors que l'éther conduisait plutôt au dimère.

3 - la photopolymérisation.

Notons que la photooxydation peut être supprimée en opérant sur des solutions privées d'oxygène.

b) De nombreux auteurs ont, par cette méthode, étudié et finalement élucidé le mécanisme de polymérisation de l'anthracène. Nous citerons parmi les mémoires les plus récents ceux de E.J. BOWEN et C.W. TANNER (9) et de A.S. CHERKASOV et T.M. VEMBER (7). Ils ont établi, en particulier, que la dimérisation provenait d'un choc d'une molécule d'anthracène à l'état singulet avec une molécule d'anthracène non excitée, alors que la photooxydation était liée à l'état triplet.

c) Récemment, T.M. VEMBER , L.A. KIYANSKAYA et A.S. CHERKASOV (11) ont étudié un grand nombre de dérivés anthracéniques comportant des fonctions diverses (Cl, Br, R, OR, NH_2, NO_2, -COR, -COAr) substitués en méso et sur les noyaux latéraux.

Ces auteurs ont simplement donné le rendement quantique en produits non anthracéniques, qui peuvent être aussi bien des photodimères, photooxydes ou produits de dégradation. Ils n'ont donc pas séparé de produits définis.

Néanmoins, ils ont tiré quelques conclusions de l'étude des vitesses photochimiques relatives de disparition des monomères sans, toutefois, expliquer à fond le processus d'évolution des réactions. Voici celles qui nous semblent les plus intéressantes :

1 - la densité électronique en méso a une très grande importance; les substituants accepteurs d'électrons diminuent le rendement quantique, les substituants donneurs l'augmentent. Pour deux substituants identiques, il y a renforcement de l'effet d'un seul; pour deux substituants d'effets électroniques opposés, la somme algébrique de ces effets conditionne la réactivité.

2 - l'influence d'un substituant sur un noyau latéral est plus faible que celle d'un substituant placé en méso.

En somme, les recherches de VEMBER et CHERKASOV sur de nombreux dérivés de l'anthracène ont abouti jusqu'à présent à établir un bilan photochimique; ils ont tenté de relier la structure de ces composés à la réactivité au sens large en présence du rayonnement ultraviolet monochromatique (3660 Å).

3° / *DOMAINE DE NOS TRAVAUX SUR LA PHOTOPOLYMERISATION.*

Au cours de notre étude, nous avons isolé des photodimères purs, dans des conditions expérimentales définies, différentes de celles des auteurs précédents; nous avons opéré, en particulier :

a) A une plus grande concentration.

b) A la température d'ébullition du solvant (35 ou 80°) et dans certains cas à 25-30°.

c) En utilisant la lampe d'irradiation décrite plus haut.

d) Sans prendre de précautions spéciales pour opérer à l'abri de l'oxygène; ceci se justifie parce que l'analyse, comme le spectre infrarouge, n'ont jamais révélé l'existence d'un photooxyde parmi les produits recristallisés.

Compte tenu de ces conditions, nous avons tenté d'examiner l'influence de la nature et de la position des substituants sur la photopolymérisation. Ce problème, complexe, sera analysé plus loin en détail (Première partie, Chapitre III).

PREMIERE PARTIE

DERIVES MONOSUBSTITUES DE L'ANTHRACENE

Chapitre I

Photopolymères du vinyl-9 et du vinyl-1 anthracène

I - PHOTOPOLYMERE DU VINYL-9 ANTHRACENE

Comme le montre la figure 3, les dérivés monosubstitués de l'anthracène transformés en photopolymères jusqu'à ce jour (2) (12), ont conduit à des dimères du type "Linebarger" (13), c'est à dire dans lesquels les monomères sont liés par les sommets méso. Dans le produit final, le substituant Σ (Cl, $CO-CH_3$, CN par exemple) est retrouvé inaltéré.

fig.3

En revanche, on pouvait se demander comment se comporterait le vinyl-9 anthracène dans les mêmes conditions. Il est connu en effet que les dérivés du type $R\text{-}CH{=}CH_2$ se polymérisent par ouverture de la double liaison éthylénique sous l'influence de catalyseurs acides ou de générateurs de radicaux libres, en particulier les peroxydes organiques (14).

Lorsque le radical R est le 9-anthryle, on peut envisager plusieurs modes de polymérisation de types :

1 - vinylique, le radical anthryle restant inaffecté (I), figure 4;

2 - mésoanthracénique, le radical vinyle étant conservé (II), figure 4;

3 - mixte, à la fois vinylique et mésoanthracénique;
cette dernière semble peu probable en raison de l'encombrement stérique et de l'insolubilité du dimère.

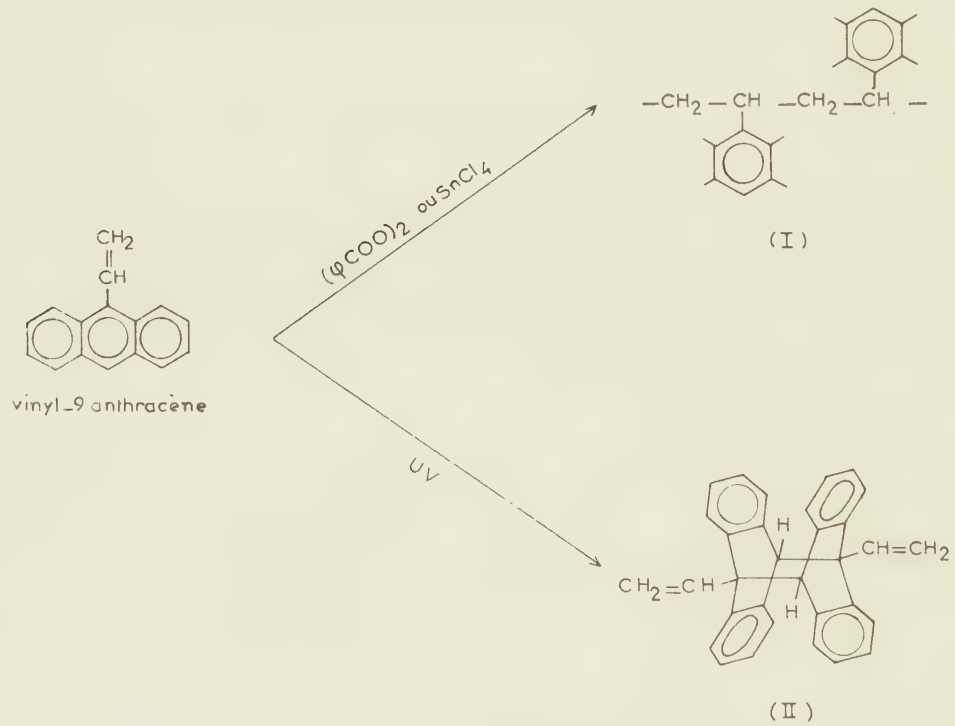


fig.4

Nous examinerons :

1° - la préparation du vinyl-9 anthracène,

2° - la polymérisation vinylique réalisée par d'autres auteurs,

3° - la photodimérisation effectuée par nous,

1° / PREPARATION DU VINYL-9 ANTHRACENE.

Le vinyl-9 anthracène a été préparé selon la technique de E.G.E. HAWKINS (15) en déshydratant l'alcool secondaire correspondant, provenant lui-même de la réduction par l'hydrure de lithium aluminium de l'acétyl-9 anthracène.

Ethylol-9_1 anthracène :

acétyl-9 anthracène	15	g
éther	250	ml
$Li\,Al\,H_4$	2,8	g
éther	70	ml

La cétone en solution dans l'éther est versée assez rapidement (20 mn) dans une suspension agitée d'hydrure dans l'éther. Chauffer à reflux pendant 15 mn. Extraction classique. Cristallisation dans l'alcool. On isole 9 g F : 123-124° (R^{dt} : 60 %) et 5,5 g F : 120-122° (R^{dt} : 35 %).

E.G.E. HAWKINS cite un rendement de 84 % en produit F : 120-123°.

Vinyl-9 anthracène :

éthylol-9_1 anthracène	12	g
$KH\,SO_4$ fondu	0,8	g
Cu fraîchement préparé par réduction de CuO		

Mélanger les poudres anhydres au mortier dans une boîte à gants, les transvaser dans un ballon et distiller sous 1 mm environ.

A partir de 77 g d'éthylol-9_1 anthracène, on obtient après séparation d'environ 2 g d'anthracène en tête, et cristallisation dans le méthanol :

- 42 g F : 66° et 11,4 g F = 63°, soit un rendement total de 75 %.

2° / POLYMERISATION VINYLIQUE DU VINYL-9 ANTHRACENE.

E.D. BERGMANN et D. KATZ (16) ont obtenu des polymères du type vinylique où le noyau anthracénique était conservé; en outre, les bandes caractéristiques du groupement $\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2$ avaient disparu dans les spectres infrarouges; ils ont opéré en présence soit de peroxyde de benzoyle, soit de $SnCl_4$.

a) Dans le premier cas, la polymérisation, sans solvant, en tube scellé, est lente : 48 heures à 90°, puis 20 jours à 110°. La copolymérisation avec le styrène, selon la même technique, est plus facile à condition d'opérer avec de faibles proportions de vinyl-9 anthracène (jusqu'à 10 %).

b) En revanche, la polymérisation cationique en solution benzénique est plus rapide : si de petites quantités de catalyseur sont utilisées, un polymère soluble est obtenu; si les quantités sont plus grandes (2,5 %), il précipite très rapidement un solide brun.

En résumé, en aucun cas, les auteurs n'ont pu détecter les bandes vinyle (990 et 933 cm^{-1}) dans le spectre infrarouge, et le spectre ultraviolet de ces polymères est analogue à celui de l'anthracène.

3° / PHOTOPOLYMERISATION DU VINYL-9 ANTHRACENE.

Vinyl-9 anthracène	1 g
Ether ordinaire	100 ml

Une irradiation dans les conditions normales (24 h) conduit à :

a) 0,415 g de produit F : 250-255°, blanc, très peu soluble dans les solvants organiques (R^{dt} : 40 %).

b) des produits de queue colorés qui semblent, d'après le spectre d'absorption ultraviolette, contenir un mélange de photopolymère et de monomère inextricablement enrobés par des huiles.

Le produit de tête, F : 250-255° a été identifié au dimère du vinyl-9 anthracène (17). En effet :

a) Le produit est blanc et non fluorescent, ce qui est en rapport avec la saturation des sommets méso.

b) Il est très peu soluble dans les solvants organiques comme tous les photopolymères.

c) Par décomposition thermique (sous 1 mm) il se transforme en monomère jaune F : 65°.

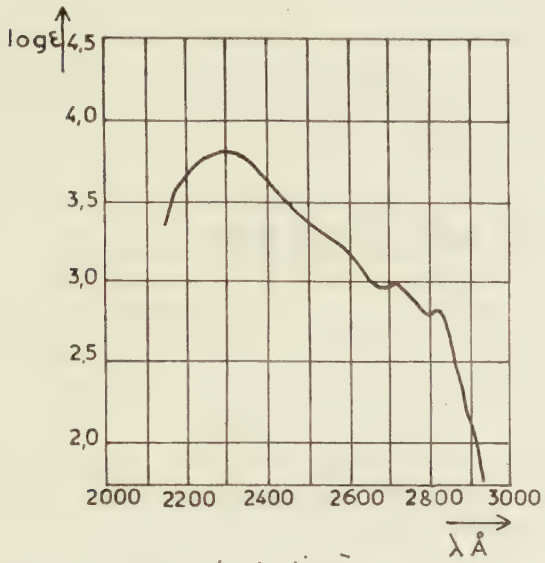
d) L'analyse est en accord avec la formule $C_{32}H_{24}$:

calculé %	C 94,10 ; H 5,90
trouvé %	C 93,98 ; H 6,05

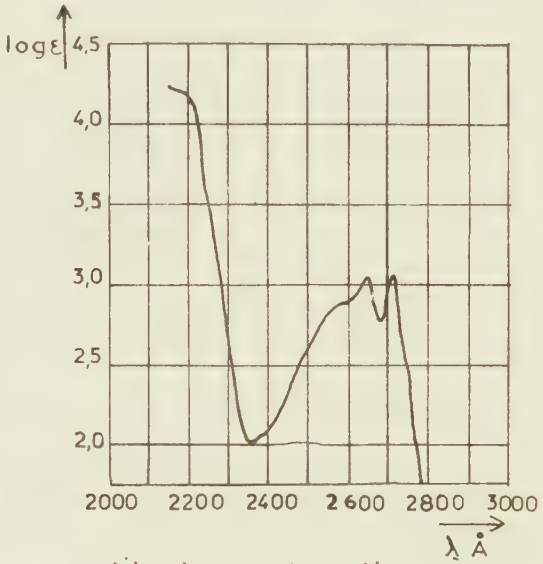
e) Par ébulliométrie dans le benzène, nous avons trouvé une masse moléculaire égale à 390; celle du dimère est 408. On n'a observé au cours de l'expérience qu'une très faible dépolymérisation.

f) Le spectre d'absorption ultraviolette enregistré dans le cyclohexane est caractéristique de celui d'un dérivé dihydroanthracénique (18). On ne remarque

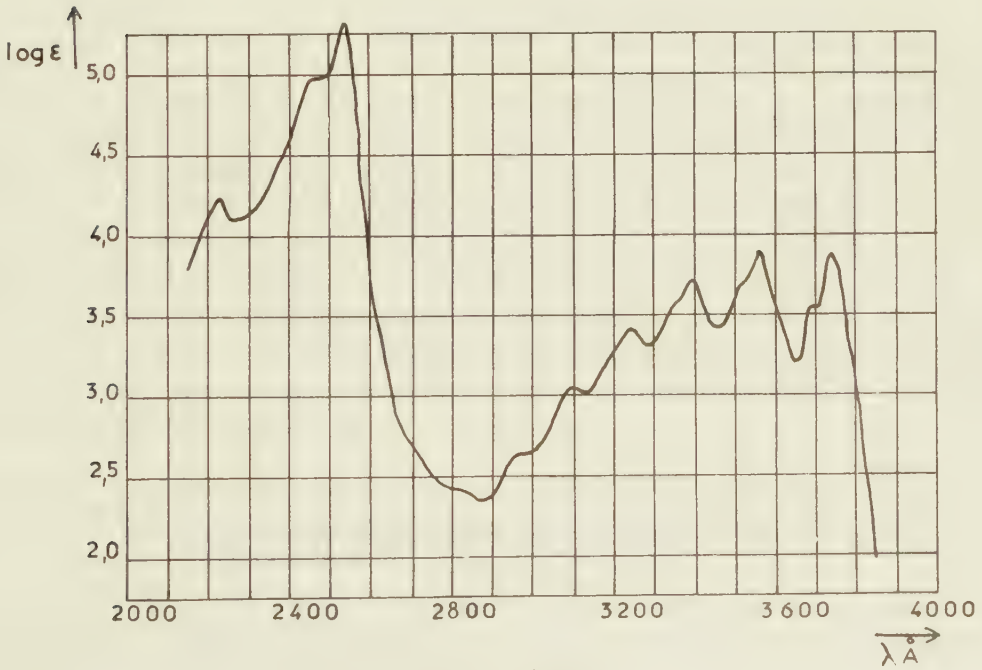
aucune absorption au delà de 3.000 Å ce qui n'est pas le cas pour les dérivés anthracéniques. La figure 5 permet de comparer le spectre du dimère étudié avec ceux du dihydro-9,10 anthracène et de l'anthracène.



photodimère
du vinyl-9 anthracène



dihydro-9,10 anthracène



anthracène

fig.5

g) dans le spectre infrarouge réalisé à l'état solide en pastille de bromure de potassium, on a pu mettre en évidence deux bandes à 915 et 998 cm^{-1}, analogues à celles observées à 930 et 989 cm^{-1} dans le monomère, qui sont caractéristiques du groupement vinylique.

Cet ensemble de résultats concordants permet de conclure que ce composé est un dimère anthracénique du type LINEBARGER (13) très vraisemblablement de structure tête à queue (trans) en raison des arguments exposés dans l'introduction. Nous l'appellerons donc divinyl-9,10' dianthracène.

II - PHOTOPOLYMERE DU VINYL-1 ANTHRACENE

Il était intéressant d'étudier également le comportement du vinyl-1 anthracène.

1° / *PREPARATION DU VINYL-1 ANTHRACENE*

Il s'obtient par le même procédé que son isomère en 9, selon la technique de E.G.E. HAWKINS (15), en déshydratant l'éthylol-1_1 anthracène. Nous ne reviendrons pas sur les descriptions données à propos du vinyl-9 anthracène.

a) A partir de 20 g d'acétyl-1 anthracène, on obtient 13 g d'éthylol-1_1 anthracène F : 115-116° (R^{dt} : 65 %).

b) L'alcool précédent (7 g) conduit à 3,22 g de vinyl-1 anthracène F : 61° (R^{dt} : 50 %).

2° / *PHOTOPOLYMERE.*

Dans les conditions normales, 1 g de vinyl-1 anthracène donne naissance à 0,30 g de polymère F : 245° (R^{dt} : 30 %) et à des produits huileux.

On note dans le spectre infrarouge l'existence de deux bandes à 916 et 989 cm^{-1} caractéristiques de la double liaison vinylique (12). Le substituant en position 1 reste donc inaltéré dans le photoproduit qui, par décomposition thermique, régénère le monomère.

Analyse :	$C_{32}H_{24}$	Calculé %	C 94,10 ; H 5,90
		Trouvé %	C 93,98 ; H 5,85

III - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

L'isolement d'un polymère de type mésoanthracénique pur peut paraître surprenant lorsque l'on considère la grande réactivité des groupements vinyliques en présence de générateurs de radicaux libres (peroxydes, rayons ultraviolets (14).

La figure 6 permet de comparer les indices de valence libre des atomes de carbone mésoanthracéniques et vinyliques de l'anthracène (19) et du vinyl-9 anthracène (20), calculés par la méthode des orbitales moléculaires.

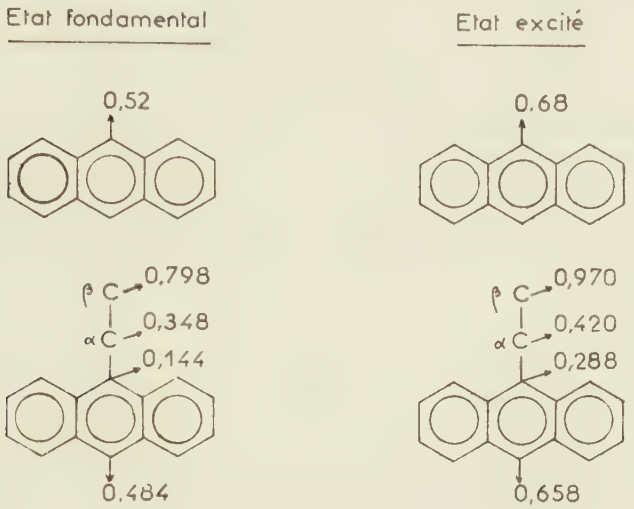


fig. 6

Le groupe vinyle, attracteur d'électrons, a pour effet de diminuer légèrement l'indice de valence libre sur le sommet 10. Cet indice augmente considérablement sur le carbone β à l'état excité (0,970). Toutefois, le calcul a été effectué dans l'hypothèse d'une planéité totale, donc d'une conjugaison parfaite entre le noyau et le groupe vinyle. Or, ce n'est pas le cas, comme nous le montrerons plus loin. Aussi, doit-on abaisser légèrement la valeur de l'indice sur le carbone β . Il n'en reste pas moins vrai que ce carbone devrait posséder la plus grande réactivité et favoriser la polymérisation vinylique.

Cependant, l'indice de valence libre reste assez élevé sur le sommet 10 du vinyl-9 anthracène à l'état excité (0,658) et la dissymétrie d'indice est assez grande sur les sommets méso, pour qu'on puisse envisager une polymérisation de type mésoanthracénique concurrentielle.

Il est permis de penser que celle-ci l'emporte parce que la polymérisation vinylique est trop lente, sans doute à cause de l'encombrement du groupe anthryle. On a vu, en effet, qu'elle exigeait plusieurs jours dans le cas où le catalyseur est le peroxyde de benzoyle.

Nous avons fait allusion plus haut à la conjugaison avec le noyau du groupe vinyle. Ce dernier, en effet, présente deux bandes fortes dans la région de 900 à 1.000 cm^{-1} (21) en spectroscopie infrarouge.

La première (à environ 910 cm^{-1}) est appelée vibration de balancement (wagging) ; la deuxième (à environ 990 cm^{-1}) est la vibration de torsion (twisting).

Le tableau I rassemble les fréquences de vibration caractéristiques du groupe vinyle des vinylanthracènes étudiés et du styrène.

Composé	Vibration de balancement cm^{-1}	Vibration de torsion cm^{-1}	réf.
Styrène	910	990	22
Vinyl-1 anthracène	910	990	16
Vinyl-9 anthracène	933 930	990 989	16 17

Tableau I

Dans ce dernier, il y a coplanéité entre la double liaison et le noyau; il en est de même pour le vinyl-1 anthracène dont la fréquence de balancement se situe à 910 cm^{-1}; en revanche, celle du vinyl-9 anthracène remonte à 930 cm^{-1}. On constate, en construisant la molécule, que l'encombrement des atomes d'hydrogène en péri repousse légèrement la double liaison vinylique hors du plan du noyau. Une telle élévation de fréquence a déjà été signalée par W.J. POTTS et R.A. NYQUIST(23) dans les diméthyl-2,5 et dichloro-2,5 styrènes et semble assez bien s'expliquer par une déformation du groupe vinyle par encombrement stérique.

Cette observation est en accord avec les données de la spectroscopie ultraviolette, ce que nous montrerons plus loin (Deuxième partie, Chapitre II).

En résumé :

Lorsque les vinyl-9 et vinyl-1 anthracènes sont irradiés par des rayons ultraviolets en solution dans l'éther, ils subissent une polymérisation mésoanthracénique. Il semble que celle-ci l'emporte parce que le groupe anthryle défavorise la polymérisation vinylique par son encombrement.

∴

Chapitre II

Photodimères du deutério-9 anthracène et réactions anormales du dibromo-9,10' dianthracène

Les photodimères des dérivés anthracéniques mésosubstitués peuvent théoriquement se présenter sous deux formes : cis (tête à tête) et trans (tête à queue), schématisées sur la figure 7.

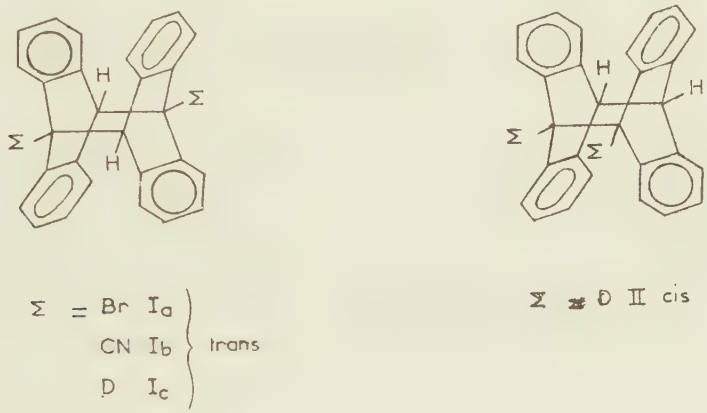


fig.7

MM. R. CALAS, R. LALANDE et P. MAURET(5) ont démontré que les photodimères du bromo-9 anthracène (I_a) et du cyano-9 anthracène (I_b) possèdent la structure trans. En effet, la détermination des moments dipolaires de I_a et I_b permet de définir un pourcentage minimum de forme trans respectivement de 99 et 97 %. D'autres auteurs ont confirmé ces résultats (24). De plus, des considérations d'ordre stérique et électronique ainsi que l'examen de la stabilité des photodimères ont permis à MM. R. CALAS et R. LALANDE de conclure à la généralité de la structure trans.

Le même raisonnement incite à penser que la photopolymérisation du deutério-9 anthracène conduit à un mélange des deux formes en proportions égales ou très voisines : en effet, comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, l'hydrogène et le deutérium ne différant ni par leur structure électronique, ni sensiblement par leur volume, la dimérisation ne doit pas, en première approximation, être orientée.

C'est ce que nous allons montrer en comparant le produit de la photopolymérisation du deutério-9 anthracène au photodimère du deutério-9 anthracène trans pur.

Voici le plan de cette étude :

I - Préparation des trois monodeutério-anthracènes et du dideutério-9,10 anthracène. Etude de leurs spectres infrarouges.

II - Photopolymères cis et trans du deutério-9 anthracène.

1° - Préparation du dideutério-9,10' dianthracène (I_c) par réaction d'un organomagnésien sur le dibromo-9,10' dideutério-9',10 dianthracène (VI).

2° - Polymérisation du deutério-9 anthracène. Examen du spectre infrarouge par comparaison avec celui du dideutério-9,10' dianthracène (I_c). Polymérisation du dideutério-9,10 anthracène et spectre infrarouge du dimère.

III - Comportement particulier du dibromo-9,10' dianthracène (I_a). Etude de l'action du magnésium (et du lithium) et de divers organomagnésiens sur le composé I_a.

I - LES DEUTERIO-ANTHRACENES

Les monodeutérioanthracènes et le dideutério-9,10 anthracène ne semblaient pas avoir été isolés à l'état pur avant notre tentative (25). La littérature mentionnait simplement la préparation de mélanges par échange isotopique entre D_2SO_4 et l'anthracène ou réduction de l'anthrone par le zinc en présence de NaOH et D_2O + H_2O (26). Le deutério-9 anthracène avait été cité deux fois (27) (28) sans référence à sa préparation. Depuis, quelques auteurs ont également obtenu le dideutério-9,10 anthracène (29) et des deutérioanthracènes (30) à partir des organolithiens ou magnésiens correspondants.

1°/ PREPARATION

Nous avons préparé ces quatre composés en hydrolysant par l'eau lourde (99,7 %) les organomagnésiens correspondants; ces derniers sont d'accès difficile en raison de leur très faible solubilité. La technique de R. CALAS et R. LALANDE (31) permet de synthétiser le bromure d'anthryl-9 magnésium avec un bon rendement. Nous l'avons appliquée aux autres dérivés halogénés (dibromo-9,10 et chloro-1 et -2 anthracènes).

Les réactifs sont mélangés au sein d'un caisson anhydre dans un pot d'acier inoxydable contenant des billes. Grâce à la fermeture hermétique du pot, on peut supposer que le milieu réactionnel reste parfaitement anhydre. La réaction (4 à 6 h à 40°) une fois terminée, on ouvre le pot dans le caisson et le vide rapidement dans un excès d'eau lourde contenue dans un bécher. Lorsque la température est redevenue normale, on transvase à nouveau le mélange dans le pot, referme et termine l'hydrolyse par agitation au broyeur. Le produit de l'hydrolyse est extrait au benzène, lavé, séché, et cristallisé. Les opérations sont effectuées dans environ 50 ml d'é-

ther sur 0,01 mole d'halogénure (soigneusement recristallisé) et 0,02 à 0,04 atome gramme de Mg; quelques gouttes de EtBr sont ajoutées pour activer le Mg.

Le magnésien du chloro-2 anthracène est moins facile à préparer. Une première opération conduit à un mélange de deutério-2 anthracène et de chloro-2 anthracène (environ 15 %), difficilement séparables. Le produit brut est traité à nouveau de la même manière et donne un composé exempt d'halogène.

Sur le tableau II sont portées les principales données parmi lesquelles le rendement en deutérioanthracène résultant de la première cristallisation. Une sublimation suivie d'une cristallisation dans le benzène conduit à des paillettes de fluorescence violette F : 215-216°.

Halogénure	F	Durée de l'opération	Rendement en hydrocarbure
Bromo-9 anthracène	100-101°	4 h	78 %
Dibromo-9,10 anthracène	222°	4 h	59 %
Chloro-1 anthracène	81-82°	6 h	55 %
Chloro-2 anthracène	224°	20 h	25 %

Tableau II

Le rendement en organomagnésien est lié à la réactivité des sommets portant les halogènes et à la solubilité des halogénoanthracènes. Notons, qu'au moyen de la technique utilisée, le dimagnésien du dibromo-9,10 anthracène se prépare avec un bon rendement, ce qui ne paraît pas courant en série aromatique lorsqu'on utilise l'éther comme solvant (32).

Nous vérifierons plus loin l'absence d'échange isotopique au cours de diverses manipulations (irradiation, cristallisation). On peut penser qu'il en est de même à plus forte raison quand le deutérium est en position 1 ou 2. On sait, d'ailleurs, que la liaison C-D ne s'échange dans les hydrocarbures qu'en présence de catalyseurs à des températures assez élevées ou en milieu fortement acide ou alcalin.

Néanmoins, et bien que la technique soit avantageuse, il paraît exagéré de conclure que les composés ainsi obtenus sont isotopiquement purs; comme on opère sur de petites quantités, il suffit de traces d'humidité au cours des divers stades de la préparation pour abaisser le taux isotopique.

En l'absence d'un dosage par spectrographie de masse, on ne peut qu'affirmer avoir obtenu des dérivés définis et à pourcentage élevé en deutérium.

2° / ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGES.

La figure 8 représente entre 2225 et 2300 cm^{-1} les spectres infrarouges des 3 monodeutério et du dideutério-9,10 anthracène en solution. Les massifs d'absorption ne sont pas simples, ce qui laisse supposer l'existence de vibrations harmoniques ou de combinaison à côté des vibrations fondamentales ν (CD).

Dans le dideutério-9,10 anthracène, nous proposons d'attribuer la bande la plus intense, à 2242 cm^{-1}, à la vibration ν (CD) antisymétrique, la vibration ν (CD) symétrique n'étant pas active en infrarouge par raison de symétrie. Pour les monodeutério-2 et -9 anthracène, la fréquence ν (CD) apparaît respectivement à 2275 et 2251 cm^{-1}. Dans le cas du monodeutério-1 anthracène, l'existence des deux bandes à 2258 et 2275 cm^{-1} d'intensités comparables s'explique peut-être par une résonance de Fermi.

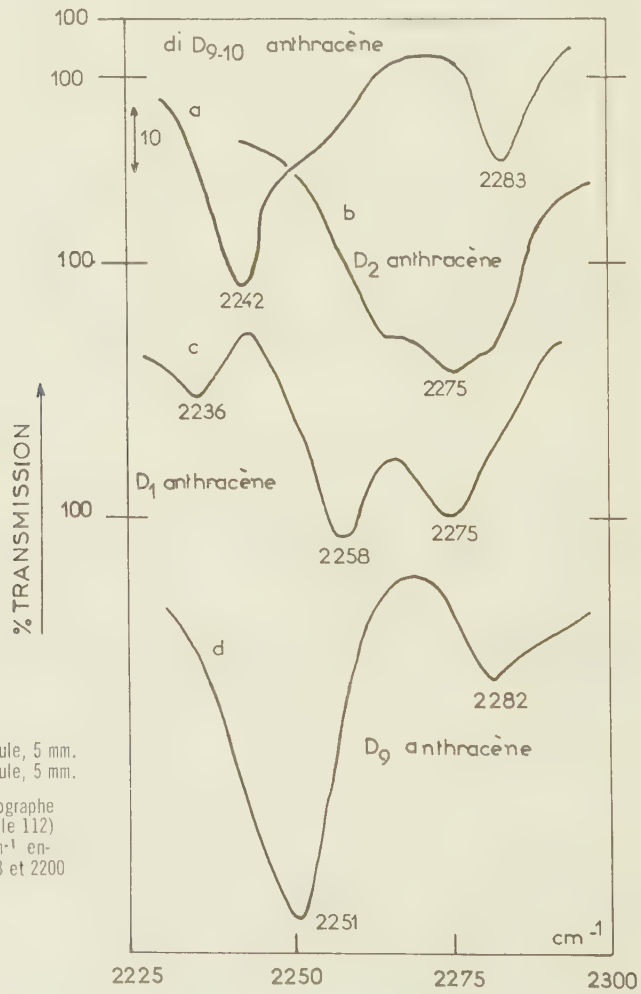


fig. 8

a Solution dans CCl_4 à 0,025 mole/l. Cellule, 5 mm.
b, c, d Solution dans $CHCl_3$ à 0,087 mole/l. Cellule, 5 mm.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer, simple faisceau; double passage (modèle 112) muni d'un prisme de LiF avec fente spectrale de 2 cm^{-1} environ. Les bandes de l'oxyde de carbone à 2165, 2183 et 2200 cm^{-1} ont été utilisées comme références.

Le tableau III permet la comparaison des fréquences de valence ν (CD) d'une série de molécules aromatiques monodeutériées avec les indices de valence libre des sommets deutériés. On voit qu'à l'exception du benzène, les fréquences apparaissent comme une fonction décroissante des indices de valence libre.

Composé	Fréquences ν (CD) cm^{-1}	Indice de valence libre (orbitales moléculaires)	Références
D benzène	2270	0,398	33
D-2 naphtalène	2281	0,404	34
D-1 naphtalène	2270	0,452	34
D-2 anthracène	2275	0,408	
D-1 anthracène	2267 (°)	0,459	
D-9 anthracène	2251	0,520	
D-9 phénanthrène	2270	0,451	27

Tableau III (°) moyenne des fréquences observées

II - PHOTOPOLYMERES cis ET trans DU DEUTERIO-9 ANTHRACENE

A - PREPARATION DU DIDEUTERIO-9,10' DIANTHRACENE

Le procédé le plus direct pour obtenir le dideutério-9,10' dianthracène consiste, théoriquement, à hydrolyser par l'eau lourde le dimagnésien du dibromo-9,10' dianthracène (I_a). Or, lorsqu'on fait agir un excès de magnésium sur le composé (I_a), on isole, après hydrolyse, une substance blanche, très peu soluble, résistant à la dépolymérisation et différant aussi par son spectre infrarouge du photodimère de l'anthracène; ce composé sera étudié plus loin (paragraphe III). Le produit de la réaction contient, en outre, des traces de dianthracène. Cette voie ne pouvait donc conduire au composé désiré.

Nous avons alors pris comme point de départ le dimère du bromo-9 deutério-10 anthracène (VI) déjà signalé par D.E. APPLEQUIST et ses collaborateurs (28), de structure trans comme il a été montré précédemment. Sa préparation (figure 9) est aisée; le dibromo-9,10 anthracène (III) en présence de la quantité stœchiométrique de C_6H_5Li conduit à l'organolithien (IV) qui, hydrolysé par l'eau lourde, donne naissance au bromo-9 deutério-10 anthracène (V). Ce dernier, soumis au rayonnement ultraviolet dans l'éther, conduit au dimère (VI).

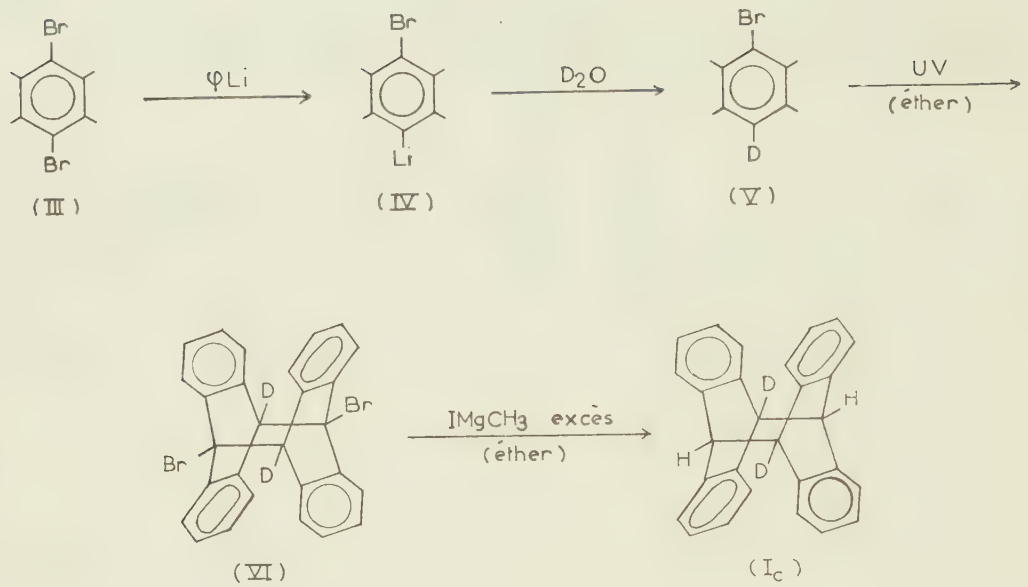


fig 9

Une réduction de cet halogénure par $AlLiH_4$ (par exemple) entraînerait la formation, à côté du dianthracène, d'un produit nouveau décrit par D.E. APPLEQUIST (28) et difficile à séparer. En outre, l'action de $AlLiH_4$ risquerait de provoquer un échange isotopique car l'atome de carbone portant le deutérium est tertiaire.

Aussi, avons-nous mis à profit un résultat nouveau obtenu au cours d'autres travaux (35): le traitement de (I_a) par un organomagnésien mixte en excès conduit, avec un bon rendement et de manière univoque, au dimère de l'anthracène, même avant hydrolyse. Cette réaction, qui sera étudiée au paragraphe III, permet de remplacer l'atome de brome par l'hydrogène dans le composé (VI).

En faisant donc agir un excès de $IMgCH_3$ ou $BrMgC_2H_5$ (figure 9) sur le composé (VI) nous avons obtenu le dideutério-9,10' dianthracène pur (36).

B - POLYMERISATION DU DEUTERIO-9 ANTHRACENE

Le deutério-9 anthracène, irradié dans le benzène (concentration 1 %) conduit au photodimère avec un rendement pratiquement quantitatif en 4 h environ. Rappelons que ce photoproduit est, par hypothèse, un mélange en proportions sensiblement égales des formes trans (I_c) et cis (II). Nous le désignerons par (I_c + II).

Par décomposition thermique (I_c + II), d'une part, (I_c), d'autre part, donnent naissance au deutério-9 anthracène identifié par spectrographie dans l'infrarouge au deutério-9 anthracène de départ (en particulier la vibration de valence ν(CD) est d'intensité égale). Ce résultat montre qu'en aucun cas, il ne s'est produit d'échange isotopique au cours des réactions, même en présence de radiations ultraviolettes.

C - ETUDE PAR SPECTROGRAPHIE DANS L'INFRAROUGE

Nous avons comparé le spectre de (I_c) avec celui de (I_c + II). On trouve dans le mélange, outre de légères dissemblances dans la forme des bandes, l'apparition de bandes supplémentaires à 852, 994, 1193 et 1221 cm^{-1} (figure 10).

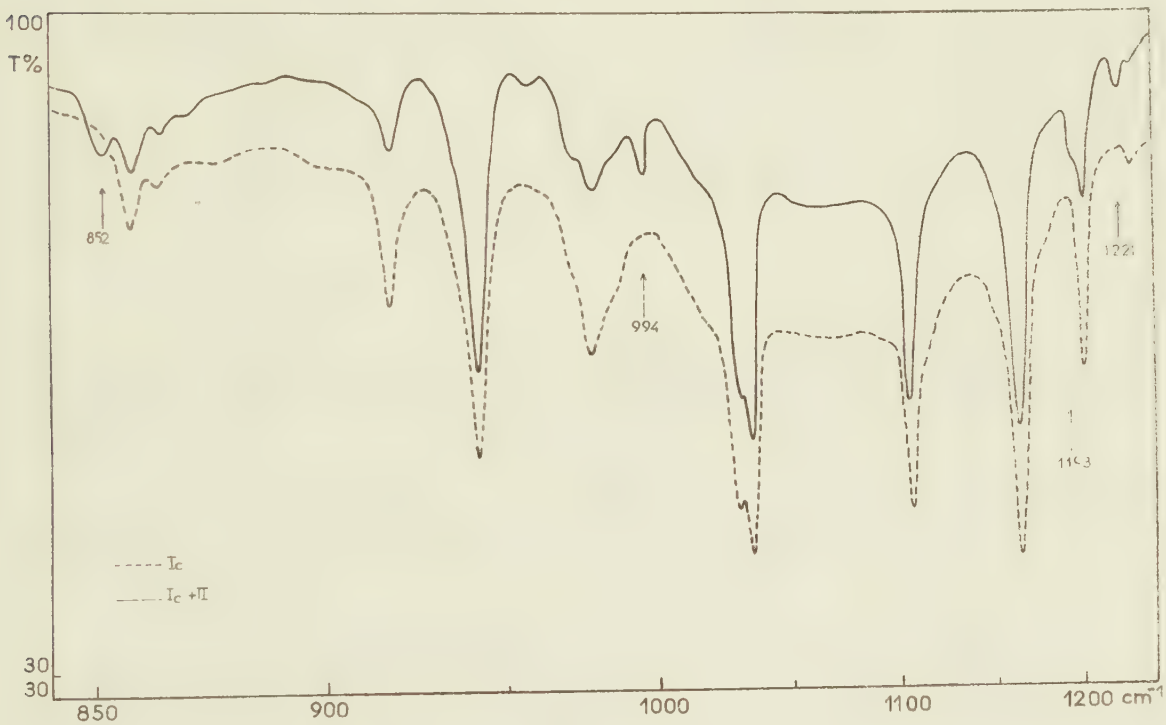


fig.10

L'absorption caractéristique de la vibration de valence ν(CD) est située à 2172 cm^{-1} dans (I_c) et 2178 cm^{-1} dans (I_c + II) (figure 11).

Ces résultats sont compatibles avec l'hypothèse de départ : le dimère du deutério-9 anthracène est un mélange de formes cis et trans; on peut penser, en effet, que le changement des positions respectives des deux deutériums ne doit pas entraîner de grandes différences dans les spectres.

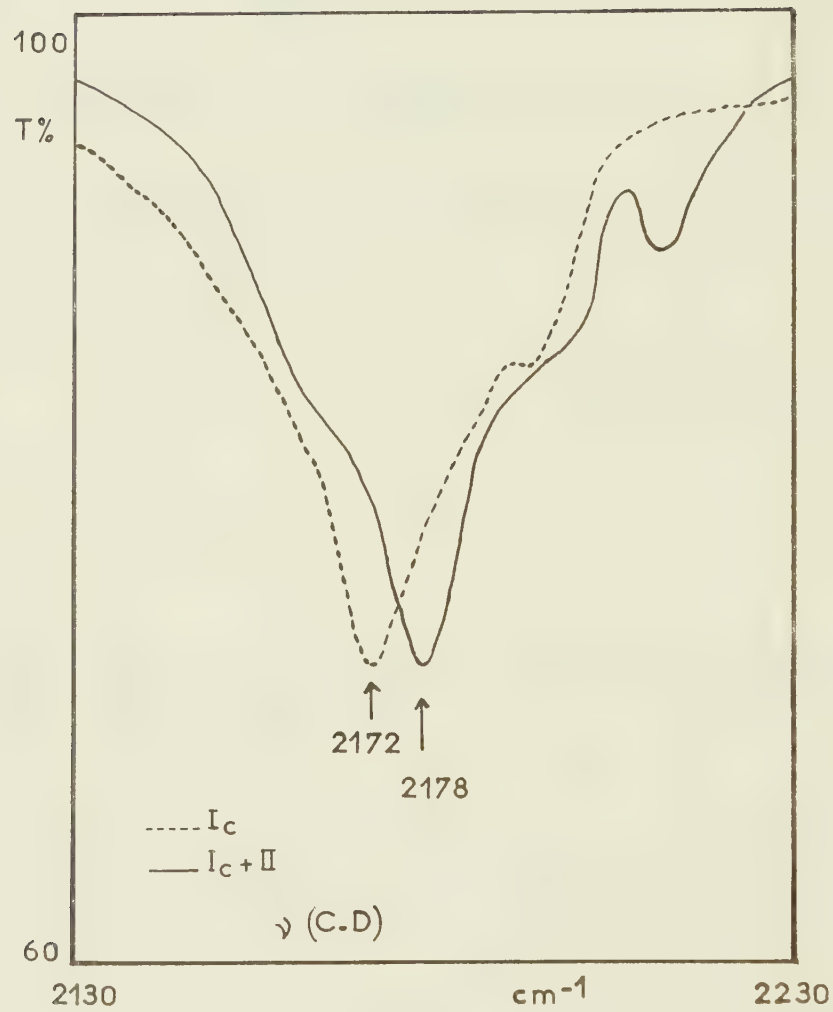
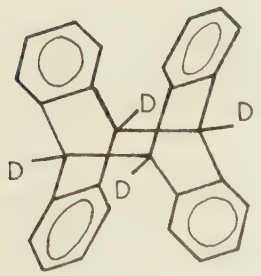
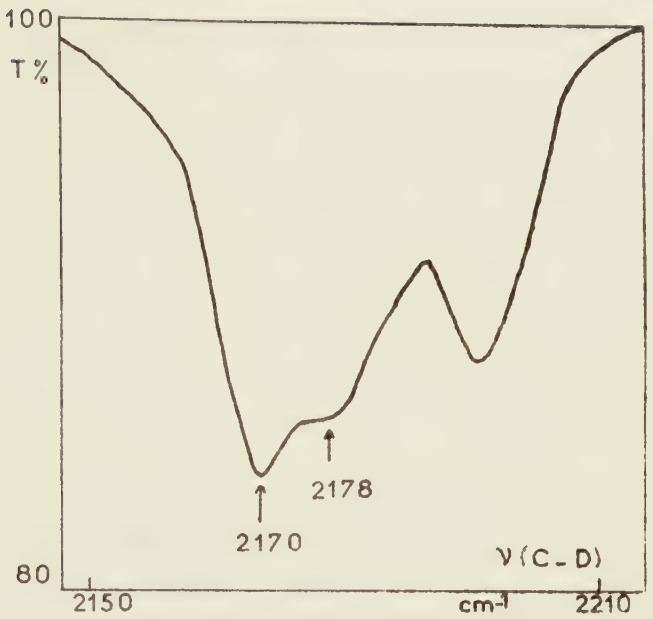


fig.11

Par ailleurs, nous avons obtenu le tétradeutério-9,9',10,10' dianthracène (VII) (figure 12) par irradiation du dideutério-9,10 anthracène; en effet, l'étude du spectre infrarouge de ce dimère pouvait présenter un double intérêt :



VII



tétradeutério-9,9',10,10' dianthracène

fig.12

- d'une part, en admettant l'existence d'un couplage entre les vibrateurs CD uniquement par les liaisons 9-9' et 10-10', on espérait observer quelques bandes (ν (CD) et δ (CD)) identiques à celles du dimère du deutério-9 anthracène cis et plus intenses.

- d'autre part, l'examen de la région 2100-2200 cm^{-1} permettait d'apprécier la correspondance entre les deux vibrations $\nu (CD)_{aliphatique}$ et les deux vibrations $\nu (CH)_{aliphatique}$ du dianthracène, qui a même symétrie.

Les résultats de l'expérience sont les suivants :

a) Dans la région de 650 à 1500 cm^{-1} : Le spectre, quoique un peu décalé, n'est pas très différent de celui du dideutério-9,10' dianthracène. On note seulement la présence de deux bandes faibles supplémentaires à 892 et 998 cm^{-1}, qui ne semblent pas caractéristiques du dimère cis, si bien que nous ne pouvons en tirer les conclusions attendues.

b) Dans la région de 2100 à 2200 cm^{-1} : On trouve une bande à 2170 cm^{-1} et une épaule à 2178 cm^{-1} (figure 12) qui semblent correspondre avec un rapport isotopique satisfaisant aux deux vibrations ν(CH) du dianthracène, comme l'indique le tableau IV.

Notons cependant que le problème de l'attribution des bandes est rendu complexe par de multiples possibilités de couplage entre les C-H et l'impossibilité d'une étude en spectrographie Raman à cause de l'insolubilité des photoproduits. Mais ces résultats suggèrent une étude plus approfondie dans cette voie en considérant les dimères des dérivés mésosubstitués de l'anthracène.

ν (C-H)	ν (C-D)	Rapport isotopique
2917 cm^{-1}	2170 cm^{-1}	1,34
2942 cm^{-1}	2178 cm^{-1}	1,35

Tableau IV

III - REACTIONS PARTICULIERES DU DIBROMO-9,10' DIANTHRACENE

Nous avons été amené, au cours de l'étude précédente, à signaler la réactivité particulière du dibromo-9,10' dianthracène (I_a) en présence de Mg ou Li et d'organomagnésiens mixtes et à l'utiliser dans le dernier cas.

Pour tenter d'élucider le comportement de I_a, nous donnerons successivement :

A - Une description des expériences et leur commentaire :

1°/ action de Mg et Li,
2°/ action des organomagnésiens mixtes.

B - Un essai d'interprétation des résultats.

Remarque :

En raison de leur très faible solubilité, les photodimères ont été examinés en pastilles de bromure de potassium à concentration de 1 à 3,5 %. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

1 - Région de 2 100 à 2 200 cm^{-1} : spectromètre "Perkin-Elmer 112" armé d'un prisme de fluorure de lithium ;

2 - Région de 1 250 à 3 000 cm^{-1} : spectromètre "Perkin-Elmer 21" armé d'un prisme de fluorure de calcium ;

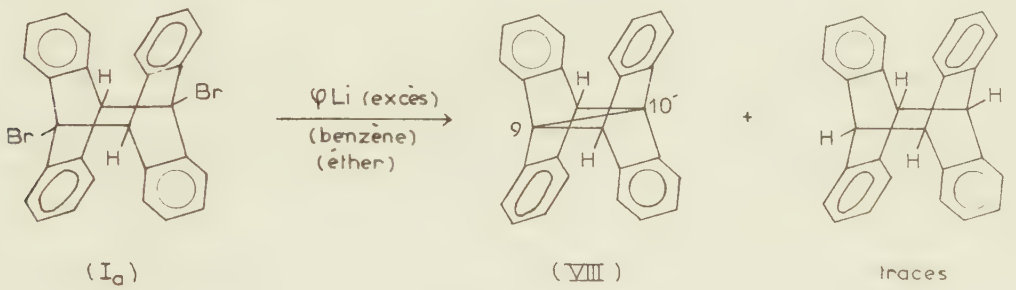
3 - Région de 650 à 1 500 cm^{-1} : spectromètre "Perkin-Elmer 112" armé d'un prisme de chlorure de sodium.

A - DESCRIPTION DES EXPERIENCES

1°/ ACTION DE Li ET Mg SUR LE DIBROMO-9,10' DIANTHRACENE

Le tableau V rassemble les conditions opératoires et les résultats relatifs à l'action des métaux (Mg et Li) sur I_a. Ce dernier étant peu soluble, tous les essais sont effectués dans un pot broyeur d'environ 60 ml, rempli de billes, hermétiquement fermé et agité violemment. Ce pot, que nous avons déjà utilisé dans la préparation des deutério-anthracènes, est thermostaté (31). Comme les expériences portent sur de petites quantités de produits (environ 0,001 mole) les rendements sont souvent faibles et nous ne les signalons pas généralement. Les produits des réactions sont identifiés par spectrographie dans l'infrarouge en pastilles de KBr, dans la région de 650 à 1500 cm^{-1}.

La première expérience (a_1), cf. tableau V, nous a conduit à un produit blanc qui était en réalité un mélange, contenant très peu de photopolymère de l'anthracène et en majorité un nouveau composé blanc, sublimable, thermostable. Par chauffage, on décompose le dianthracène en anthracène qui, plus soluble, est séparé. Le spectre infrarouge du nouveau composé s'est alors révélé identique à celui d'un composé préparé par D.E. APPLEQUIST (28), à partir de I_a et des organolithiens, en particulier C_6H_5Li. En effet, l'action de C_6H_5 Li dans l'éther sur (I_a) dissous dans le benzène (figure 13) conduit à un mélange contenant surtout le composé VIII ou déhydro-9,10' dianthracène (R^{dt} 70 %).

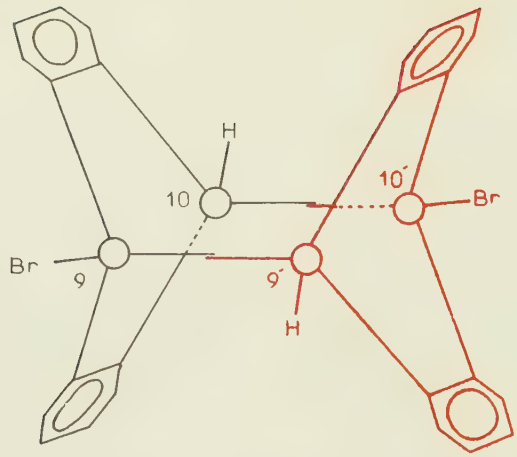


(I_a) (VIII) traces

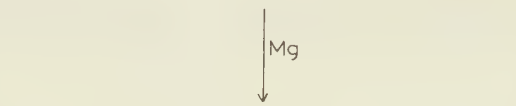
fig.13

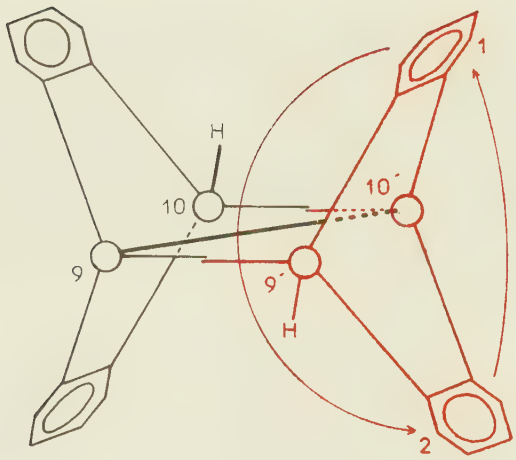
Une liaison entre les sommets 9 et 10' peut sembler fragile, mais on montre que les tensions sont réduites par une rotation de 180° des sommets 9' et 10' qui a pour effet de placer le sommet 9 en regard du sommet 10', donc les H en 9' et 10 très proches l'un de l'autre (figure 14). En fait, D.E. APPLEQUIST et ses collaborateurs (28), ont montré que (VIII) était extrêmement stable et chimiquement inerte.

Avec le lithium (a_2) on obtient le déhydro-9, 10' dianthracène pur.

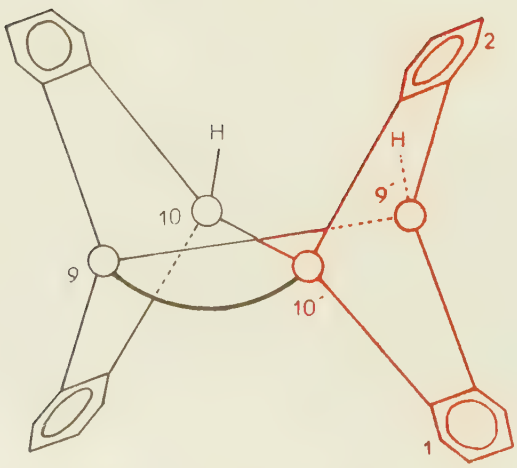


Ia





VIII



DÉHYDRO-9, 10´ DIANTHRACÈNE

fig.14

La présence indiscutable de dianthracène dans les expériences de D.E. APPLEQUIST, comme dans les nôtres, semble prouver l'existence transitoire de l'organométallique, mais en très petite quantité.

D.E. APPLEQUIST ayant déjà émis l'hypothèse de l'existence du dilithien a essayé, en vain, de le faire réagir soit sur D_2O, soit sur HCHO, mais dans les deux cas, il obtient le dianthracène; il conclut donc que sa réactivité est telle qu'il emprunte un hydrogène au solvant avant hydrolyse. Il opérait dans les mélanges benzène-éther ou benzène-hexane.

De notre côté, nos espoirs de mettre le dimagnésien en évidence en hydrolysant par D_2O le produit de la réaction, se sont avérés infructueux. C'est toujours le dianthracène léger que l'on obtient (a_1, a_4, a_5). Il fallait donc admettre l'hypothèse de la formation difficile d'un dimagnésien arrachant immédiatement un H au solvant : l'éther.

En remplaçant l'éther par un solvant aux H très peu mobiles, comme l'heptane (exempt d'alcènes), nous espérions transformer le dimagnésien hypothétique en dideutério-9,10' dianthracène (I_c). L'expérience (a_3) montre que seul le dianthracène a été obtenu, à 40° à l'état de traces, la réaction étant très lente. En opérant à 60° et pendant une durée plus longue, (a_4), on isole par cristallisation du dianthracène pur puis un mélange de dianthracène et de composé (VIII). Bien que le rendement soit peu élevé, on peut affirmer que l'augmentation de température et le changement de solvant sont favorables à la formation du dimagnésien. Ce dernier semble prélever un H à l'heptane, ce qui est étonnant.

Pour éliminer l'hypothèse de la présence de traces d'humidité dans le solvant, ou les réactifs, l'opération (a_5) a été conduite avec le magnésien de l'iodure de butyle préparé dans l'heptane (la préparation sera décrite plus loin). On verse le Mg et (I_a) dans le magnésien, puis on agite et chauffe. L'eau des réactifs est forcément éliminée par le magnésien. Cependant, on peut ici incriminer le radical C_4H_9 qui peut céder un H plus facilement que l'heptane.

Le photodimère (I_a) lui-même ne réagissait-il pas sur le dimagnésien en cédant un hydrogène suffisamment mobile sur un C tertiaire ? Pour nous en assurer, le dibromo-9,10' dideutério-9',10 anthracène (VI) a été choisi à la place de I_a : en effet, l'hydrogène étant remplacé par un deutérium, dans l'éventualité de l'hypothèse énoncée plus haut, on devait isoler le dimère du dideutério-9,10 anthracène (VII). Aucune trace de (VII) n'a été trouvée dans l'opération (a_6), mais le composé I_c (dimère trans du deutério-9 anthracène) a seul été isolé avec un rendement de 20 %.

	Composé de départ	Réactif	Proportion	Solvant	Temp.	Durée	Hydrolyse	Rdt total	Produits de la réaction
a_1	I_a	Mg + Mg activé	15 fois la qté stœch.	Ether	40°	5 h	H_2O ou D_2O	90 %	VIII + PpA (traces)
a_2	I_a	Li	4 fois "	Ether	40°	5 h	H_2O ou D_2O	90 %	VIII
a_3	I_a	Mg	30 fois "	Heptane	40°	5 h	H_2O		PpA (traces) + I_a
a_4	I_a	Mg	30 fois "	Heptane	60°	22 h	D_2O		1°/ PpA 2°/ PpA + VIII
a_5	I_a	Mg $IMgC_4H_9$	25 fois " 20 fois "	Heptane	70°	12 h	D_2O		PpA (forte proportion) + VIII
a_6	VI	Mg	30 fois "	Heptane	80°	15 h	H_2O	20 %	I_c uniquement (pas de VII)

Tableau V

I_a : dibromo-9,10' dianthracène
VI : dibromo-9,10' dideutério-9,10' dianthracène
I_c : dideutério-9,10' dianthracène (trans)
PpA : dianthracène
VIII : déhydro-9-10' dianthracène
VII : tétradeutério-9,9',10,10' dianthracène

	Composé de départ	Réactif	Proportion	Solvant	Temp.	Durée	Hydrolyse ou autre réaction	Rdt	Produits de la réaction
b_1	I_a	$IMgCH_3$ $BrMgC_2H_5$	35 fois la qté stœch.	Ether	40°	5 h	H_2O D_2O HCHO CO_2	68 %	Dianthracène (PpA)
b_2	I_a			Ether	40°	5 h	H_2O		I_a
b_3	I_a	$MgBr_2$, OEt_2		Ether	40°	5 h	H_2O		I_a
b_4	I_a	$BrMgC_4H_9$	≃ 20 fois "	Ether	40°	5 h	H_2C	25 %	PpA
b_5	I_a	$IMgC_4H_9(IC_4H_9)$	≃ 15 fois "	Heptane	40°	5 h	D_2O		I_a
b_6	I_a	C_6H_5MgBr	30 fois "	Ether	40°	4 h	D_2O	25 %	PpA

Tableau VI

2° / ACTION DES ORGANOMAGNESIENS MIXTES SUR LE DIBROMO-9,10' DIANTHRACENE

b_1 - Au cours d'autres travaux (35), désireux d'obtenir le dimère du méthyl-9 anthracène à partir du dibromo-9,10' dianthracène (I_a), nous avons tenté l'expérience b_1 (36). Comme l'indique le tableau VI, au lieu du composé attendu, nous avons isolé le dianthracène avec un bon rendement, même après hydrolyse par D_2O. Des essais complémentaires ont démontré la nécessité d'employer un fort excès de magnésien pour obtenir un rendement satisfaisant.

Pour expliquer une telle réaction, il fallait donc admettre la formation du dimagnésien de I_a, mais comme $IMgCH_3$ était exempt de Mg (filtré sur coton de verre avant introduction dans le pot broyeur), il ne pouvait s'agir que d'un échange fonctionnel du type :

$$R'X' + RMgX \rightleftharpoons R'MgX + RX'$$

D'autre part, ce dimagnésien hypothétique, comme nous venons de le voir dans le chapitre précédent, ne peut être exploité car il réagit avec le milieu pour donner naissance au dianthracène (b_1).

b_2 - b_3 - Le dimère I_a ne réagit pas sur l'éther dans les conditions opératoires (b_2). De même, le bromure de magnésium anhydre laisse le composé I_a intact (b_3); ces deux opérations mettent en lumière le rôle essentiel de l'organomagnésien.

b_4 - Avec $BrMgC_4H_9$ dans l'éther, on obtient aussi le dianthracène comme produit de la réaction. Nous avons alors cherché à mettre en évidence le rôle du solvant en préparant un magnésien dans un autre solvant.

b_5 - Ce magnésien $IMgC_4H_9$ a été préparé dans l'heptane de la façon suivante : IC_4H_9 fraîchement distillé (0,050 mole), du Mg en tournures (0,035 atome-gramme) et de l'heptane (exempt d'alcènes et séché sur sodium) sont agités 16 h à 25° dans le pot broyeur. Un dosage acidimétrique indique un rendement de 70 %. D'autres auteurs ont également préparé des magnésiens dans les hydrocarbures (37) (38). I_a ne réagit pas avec ce magnésien. L'absence de réaction est sans doute due à la quasi insolubilité des réactifs dans l'heptane.

b_6 - Les radicaux des organomagnésiens utilisés jusqu'ici étant tous aliphatiques (CH_3, C_2H_5, C_4H_9), nous avons tenté une expérience avec C_6H_5MgBr car C_6H_5 ne doit pas facilement céder un H à basse température (40°).

C_6H_5MgBr dans l'éther, conduit au dianthracène (Rendement 25 %).

B - INTERPRETATION DES RESULTATS

Compte tenu des résultats obtenus, il semble qu'on puisse avancer l'explication suivante :

L'action de Mg sur (I_a) conduit, selon deux réactions concurrentielles au composé (VIII) et au dianthracène. (VIII) est probablement issu du monomagnésien (IX) qui subirait deux évolutions :

1 - soit vers (VIII),

2 - soit vers (X) le dimagnésien (voir figure 15).

Ce dernier, instable, prélèverait un H au solvant (éther ou heptane). Le dimagnésien se formerait d'autant plus vite que la température est plus élevée et qu'on passe de l'éther (40°) à l'heptane (60 à 80°) (cf. a_4, a_5, a_6). L'arrachement d'un hydrogène à l'heptane paraît surprenant, mais les opérations b_1, b_5 et b_6 effectuées et répétées avec beaucoup de soin, paraissent le confirmer.

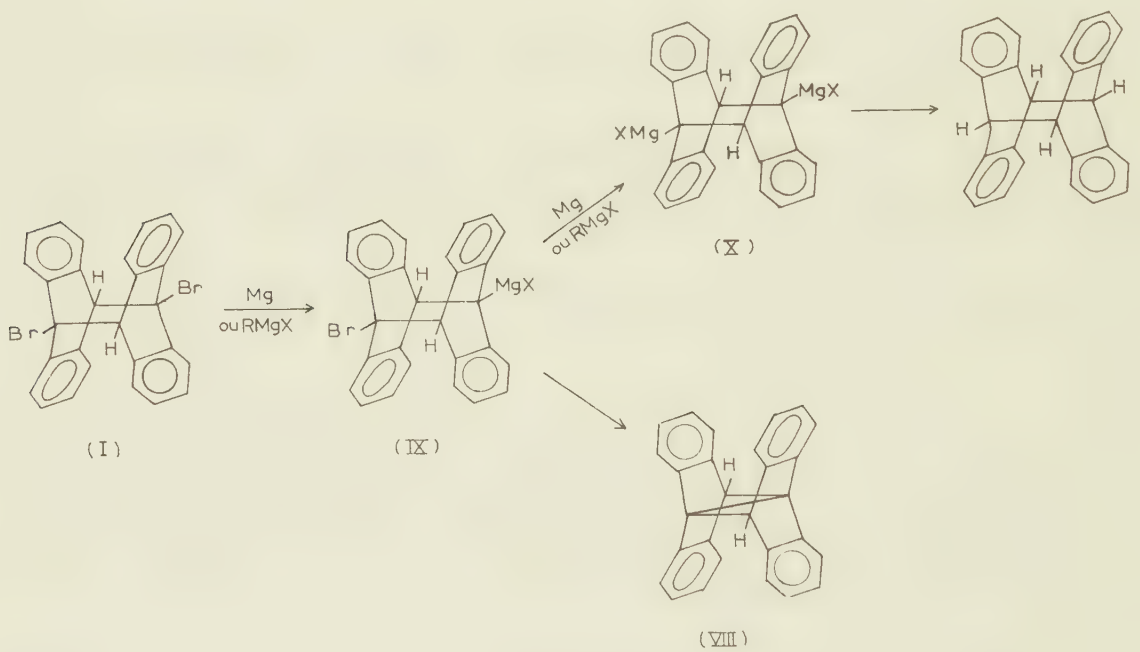
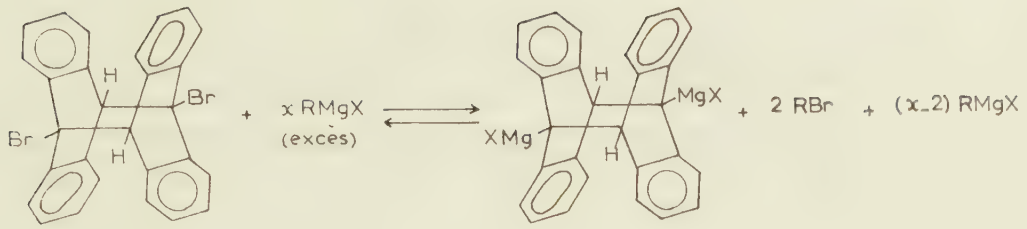


fig.15

Les organomagnésiens suivants : $IMgCH_3$, $BrMgC_2H_5$, $BrMgC_4H_9$, $C_6H_5Mg\,Br$ transforment le dibromo-9,10' dianthracène (I_a) en dianthracène. Il est donc raisonnable d'admettre un échange fonctionnel schématisé globalement par la figure 16.



(I_a)

fig.16

Ce dimagnésien (X) se forme sans doute selon un mécanisme plus complexe et non élucidé. De toutes façons, si le dérivé (IX) apparaît, il ne se transforme pas en (VIII) à cause de la présence d'un excès de RMgX agissant plus rapidement sur (IX) que le Mg.

L'échange fonctionnel est une réaction normale et bien connue dans le cas des organolithiens (39); les organomagnésiens, en revanche, s'y prêtent peu. M.S. KHARASH et O. RHEINMUTH (40) ont toutefois consacré un paragraphe de leur ouvrage sur les réactifs de Grignard à ce sujet. Il ressort de leur étude que cette réaction se produit seulement quand :

1° - l'halogène remplace un H mobile comme dans les molécules du type R-CO-CHX-R, Ar-C≡C-X, C_6H_5-CH=CH-CH_2X ;

2° - il y a apparition de radicaux libres induits par $CoCl_2$ ou $FeCl_3$.

C. PREVOST (41) mentionne plusieurs cas d'échanges du type ionique, en particulier l'obtention de dibenzyle à partir de C_6H_5-CH_2Br + RMgX.

Enfin, nous signalerons, parmi d'autres, un exemple récent dans la série anthracénique :

Par action de MeMgI sur le chlorométhyl-9 anthracène, F.H.C. STEWART (42) isole le di(anthryl-9)-1,2 éthane, à température ordinaire avec un rendement de 78 %.

Il n'est donc pas étonnant qu'une réaction du même type ait lieu dans le cas du dibromo-9,10' dianthracène, avec un rendement de 68 %. Notons qu'il s'agit d'un dérivé dihalogéné peu soluble et qu'un gros excès d'organomagnésien est nécessaire. La réaction ne peut évoluer comme celle de STEWART, le mécanisme représenté par le schéma suivant (figure 17) étant interdit, sans doute par encombrement stérique.

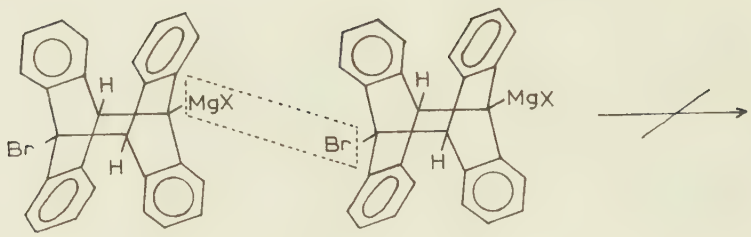


fig.17

L'arrachement d'un hydrogène au solvant n'a pas été démontré mais paraît très probable. En effet, l'hydrogène, comme nous l'avons montré, ne vient pas d'une autre molécule de photodimère de départ. Il ne peut donc être emprunté qu'au radical du magnésien ou au solvant. Or, il ne semble pas que, dans les conditions où nous avons opéré, les groupes CH_3 ou C_6H_5 aient pu céder un H.

Cependant, il resterait à vérifier notre hypothèse en utilisant l'éther deutérié.

En résumé :

1 - L'action du magnésium sur le dibromo-9,10' dianthracène conduit à un mélange, en proportions variables selon les solvants et la température, de déhydro-9,10' dianthracène et de dianthracène.

2 - Le dibromo-9,10' dianthracène réagit avec les organomagnésiens mixtes dans divers solvants pour donner naissance au dianthracène, sans doute par échange fonctionnel suivi d'un emprunt d'hydrogène au solvant.

Chapitre III

Photopolymérisation comparée de dérivés monosubstitués en 1, 2 et 9

I - LES ACETYLANTHRACENES ET LEURS PHOTODIMERES

Généralités sur l'acétylation

Les premières synthèses des acétylanthracènes ont été brevetées par la Farbenindustrie en 1929 (P. KACER et A. LÜTTRINGHAUS) (43). E.L. MAY et E. MOSETTIG (44) et R. LALANDE (45) ont utilisé cette méthode pour préparer l'acétyl-9 anthracène avec un rendement de 50 % en composé F : 74-76°. E.G.E. HAWKINS (46) signale des tentatives infructueuses pour améliorer les rendements en faisant varier divers facteurs (solvants, température, durée, etc...) et confirme les résultats précédents. En ce qui concerne les acétyl-1 et -2 anthracènes, il obtient par isomérisation de l'acétyl-9 anthracène, un mélange en proportions égales des deux isomères, avec un rendement total de 15 à 20 %.

E.D. BERGMANN et D. KATZ (16), utilisant la technique de P.H. GORE (47), opèrent dans le benzène et annoncent un rendement total de 40 %, se répartissant en 8 % de cétone en position 2 et 32 % de cétone en position 1 dans la même opération, mais ne mentionnent pas les points de fusion.

Plus récemment, H.F. BASSILIOS et ses collaborateurs (48) prétendent avoir obtenu les cétones en 9 et 1 avec d'excellents rendements en opérant respectivement dans le $CHCl_3$ et le CH_2Cl_2.

Enfin, signalons la description de la préparation de l'acétyl-9 anthracène (49) dans "Organic syntheses".

En utilisant dans tous les cas le brevet de la Farbenindustrie, nous avons surtout cherché à obtenir des produits purs, sans trop nous préoccuper du rendement et nos résultats sont en accord avec ceux de R. LALANDE et de E.G.E. HAWKINS.

Acétyl-9 anthracène.

Il est préparé selon l'exemple n° 6 du brevet de la Farbenindustrie, qui permet d'éviter la formation des isomères en position 1 et 2 :

anthracène	60 g (0,33 mole)
chlorure d'acétyle	157 g (2 moles)
benzène anhydre	335 g
$AlCl_3$	89 g (0,66 mole)

Au mélange d'anthracène et de chlorure d'acétyle dans le benzène on ajoute lentement, en agitant, le chlorure d'aluminium; une coloration rouge apparaît et l'addition de chlorure d'aluminium est fonction de la température qui doit demeurer entre -5 et 0°. On doit ensuite réchauffer le mélange pendant une heure jusqu'à 10° sans arrêter l'agitation. Le complexe rouge formé est essoré puis hydrolysé par l'eau glacée. On entraîne les dernières traces de benzène à la vapeur. Le produit brut est ensuite distillé sous vide, recristallisé dans l'éther, puis dans l'alcool. On obtient de cette manière l'acétyl-9 anthracène jaune, cristallisé F : 76° avec un rendement de 50 %.

- Photopolymère :

Il a été préparé pour la première fois par R. LALANDE et R. CALAS (2) (45).

4 g de cétone dissous dans 80 ml d'alcool ont été irradiés pendant 8 h et 24 h. Les auteurs ont isolé respectivement 0,5 g et 1,5 g (R^{dts} : 12 % et 37 %).

Nous avons repris cette irradiation :

a) Dans les conditions normales : 0,50 g de cétone a donné 0,30 g de photoproduit ocre et des résines rouges; par recristallisation dans le benzène, on isole 0,23 g de photoproduit blanc F : 325° (R^{dt} : 45 %).

b) Dans l'alcool à ébullition à concentration 1 % en 24 h : 1 g de monomère conduit à 0,35 g de polymère F: 320°.

c) Dans les conditions spéciales : dans l'alcool, entre 26 et 28°, à concentration de 5.10^{-2} mole l^{-1} pendant 12 h. (Notons que le monomère n'était pas entièrement dissous). 0,275 g de cétone a donné 0,03 g de polymère (R^{dt} : 11 %), un mélange jaunâtre fondant vers 240° et des résines rouges.

Acétyl-1 anthracène.

Il a été obtenu suivant l'exemple n° 2 du brevet précité. L'emploi de nitrobenzène et les proportions de réactifs permettent d'obtenir la cétone substituée en 1 pure.

$AlCl_3$	80 g (0,60 mole)
nitrobenzène	200 g
chlorure d'acétyle	31,4 g (0,40 mole)
anthracène	35,6 g (0,20 mole)
benzène anhydre	200 g

Dissoudre le chlorure d'aluminium finement pulvérisé dans le nitrobenzène au bain d'eau à 70°, puis diminuer progressivement la température jusqu'à 10°. Ajouter le chlorure d'acétyle puis l'anthracène par petites portions en maintenant la température aux environs de 10 à 15°. Agiter pendant 4 h environ, jusqu'à cessation du dégagement de HCl, puis essorer le gâteau rouge, le laver au benzène. Le filtrat contient des résines noires et de l'anthracène n'ayant pas réagi.

Le complexe solide est hydrolysé, entraîné à la vapeur, essoré, traité par l'éther pour éliminer les têtes insolubles contenant un peu d'anthracène. Après évaporation du solvant, le résidu est traité au noir animal et cristallisé à partir de l'alcool en cristaux jaunes F : 108-109° (R^{dt} moyen : 15 %).

- Photopolymère :

a) Dans les conditions normales : 0,30 g d'acétyl-1 anthracène a donné 0,18 g (60 %) de solide blanc et des produits huileux rougeâtres. Par cristallisation dans le benzène, il vient :

0,11 g F : 320-330° (Rdt : 35 %) (fraction I)
0,05 g F : ≃ 275° (fraction II)

Analyse (fraction I) :

$C_{32}H_{24}O_2$ - calculé % - C 87,27; H 5,45; O 7,27
trouvé % - C 87,35; H 5,58; O 7,03

La fraction I correspond au photopolymère. La fraction II, nettement plus soluble, dont le spectre infrarouge est différent de celui du photopolymère de l'acétyl-1 anthracène, est probablement constituée par un mélange de photoproduits que nous n'avons pas identifiés.

b) Dans l'alcool à ébullition à concentration 1 % en 24 h : 1 g de monomère a conduit à 0,55 g de produit blanc F : 290° qui, recristallisé dans le benzène, donne le photopolymère F : 320° (R^{dt} : 40 %).

c) Dans les conditions spéciales décrites pour l'isomère en 9 (le monomère n'était pas entièrement soluble à cette température) 0,275 g a conduit à 0,044 g (Rdt : 16 %) de photodimère puis environ 0,020 g d'un mélange F ≃ 270° et des produits huileux.

Acétyl-2 anthracène.

Nous nous sommes référé à l'exemple n° 3 du même brevet. Les mêmes réactifs que dans le cas précédent, pris en proportions différentes, conduisent à un mélange d'acétyl-1 et d'acétyl-2 anthracène, assez faciles à séparer par différence de solubilité :

$AlCl_3$	68 g (0,50 mole)
nitrobenzène	500 g
chlorure d'acétyle	40 g (0,50 mole)
anthracène	89 g (0,50 mole)
benzène anhydre	500 g

On opère comme pour l'acétyl-1 anthracène. Après entraînement à la vapeur, le résidu est traité par l'éther.

1 - la partie insoluble (25 g) est distillée sous 2 mm et, cristallisée dans l'acide acétique, laisse déposer 11 g d'acétyl-2 anthracène, jaune pâle. F : 188 - 189° (Rdt : 10 %).

2 - la partie soluble (23 g, F : 85-90°) est distillée sous 2 mm et cristallisée dans l'alcool; on obtient 12 g d'acétyl-1 anthracène presque pur (F : 102-104°).

- Photopolymère :

a) Conditions normales : l'irradiation de 0,30 g d'acétyl-2 anthracène F : 188-189°, conduit à 0,27 g de précipité blanc jaunâtre, F : ≃ 345°; on récupère en queue le monomère assez propre, contrairement aux cas précédents.

Par recristallisation dans le benzène (il est très peu soluble), on obtient 0,15 g de photopolymère, F : 355° (Rdt : 50 %).

Analyse :

$C_{32}H_{24}O_2$ - calculé % - C 87,27; H 5,45; O 7,27
trouvé % - C 87,07; H 5,65; O 7,37

b) Dans l'alcool (conditions opératoires ci-dessus) : l'irradiation de 1 g de cétone conduit à 0,95 g de dimère F : 355° (Rdt : 95 %).

c) Conditions spéciales (précisées plus haut pour les isomères) : 0,275 g de monomère (très peu soluble) conduit à 0,049 g de dimère (R^{dt} : 18 %) ; on récupère du monomère inaltéré et une petite quantité de produits de dégradation.

N.B. - Les trois cétones considérées se polymérisent mal dans le benzène.

II - LES HALOGENOANTHRACENES ET LEURS PHOTOPRODUITS

A - LES CHLOROANTHRACENES

Chloro-9 anthracène.

Il a été préparé selon la méthode de B.M. MIKHAILOV et M. SH. PROMISLOV (50). Le mélange de 2 g d'anthracène, 2,8 g de PCl_5 et 25 ml de benzène anhydre est maintenu au reflux pendant une heure; après quelques minutes de chauffage, le milieu devient limpide et rouge intense.

Après refroidissement, le filtrat est lavé à l'eau, le solvant distillé et le résidu est dissous dans l'alcool. On isole 1,65 g de chloro-9 anthracène F : 104-106° (Rdt : 69 %).

Signalons que la méthode de D.C. NONHEBEL (51) au $CuCl_2$, permet d'obtenir des rendements légèrement supérieurs.

- Photopolymère :

R. LALANDE et R. CALAS (2) ont été les premiers à l'obtenir, en irradiant 1 g de monomère dans 80 ml d'éther pendant 24 h. Les auteurs ont isolé 0,52 g de photopolymère F : 265° (Rdt : 52 %).

Nous avons repris l'expérience dans les conditions normales (sur 0,500 g) et trouvé un rendement de 55 % en photopolymère F : 295-300°. En fin d'irradiation la solution est lavée à l'eau distillée. Après concentration, on caractérise aisément HCl.

Chloro-1 anthracène.

La préparation a été effectuée suivant la méthode de O. FISCHER et H. ZIEGLER (52) :

chloro-1 anthraquinone	30 g
zinc en poudre fine	750 g
ammoniaque du commerce	1200 ml

Les poudres sont mélangées au mortier, agitées avec l'ammoniaque dans le ballon et chauffées. La coloration rouge du début disparaît progressivement après 3 h d'ébullition douce. Après essorage, on extrait le chloro-1 anthracène dans l'éther au Kumagawa, élimine le solvant et reprend par l'alcool. Les têtes contenant un peu d'anthracène sont séparées. Le cœur est constitué par 20 g de produit F : 78-80° (Rdt : 77 %). Les auteurs indiquent F : 79° et ne mentionnent pas le rendement. P.H. GORE (53) cite un point de fusion de 81° (cristaux jaunes) et un rendement de 92 %; E. de B. BARNETT et M.A. MATTHEWS (54) signalent F : 83,5°.

Plusieurs cristallisations lentes dans l'alcool nous ont permis d'obtenir un chloro-1 anthracène blanc à reflets jaune-vert F : 81-82°.

Dosage de Cl : calculé % : 16,70; trouvé % : 16,54.

- Photopolymère :

Il a été préparé pour la première fois par O. FISCHER et H. ZIEGLER (51) par exposition au soleil pendant plusieurs jours d'une solution benzénique de chloro-1 anthracène ; les auteurs citent seulement le produit de fusion : 235° et l'analyse du carbone et de l'hydrogène.

Dans les conditions normales, à partir de 0,5 g de monomère nous avons obtenu 0,175 g de cristaux translucides déposés sur le fond et les parois du ballon, F : 350° (R^{dt} : 35 %) (fraction I).

Analyse :

$C_{28}H_{18}Cl_2$ - calculé % : C 79,05; H 4,23; Cl 16,70
trouvé % : C 79,39; H 4,17; Cl 16,43

La solution laisse ensuite précipiter 0,24 g d'une poudre blanche F : 295-300° (fraction II).

Analyse : trouvé % : C 79,00; H 4,30; Cl 15,38.

La décomposition thermique de cette dernière fraction donne une substance F : 80° C dont le spectre infrarouge ressemble à celui du chloro-1 anthracène de départ. Mais, le rendement de la décomposition thermique n'étant pas quantitatif, cette opération prouve simplement que le chloro-1 anthracène était le constituant principal de la deuxième fraction du photoproduit.

Le spectre infrarouge de cette fraction est différent de celui de la fraction I ; il ne présente pas les bandes caractéristiques du photooxyde (880-890 cm^{-1} et 1230-1260 cm^{-1}) (55).

Contenant peut-être du photopolymère mixte (certainement plus soluble) formé à partir de l'anthracène issu de la dégradation du chloro-1 anthracène, la fraction II est vraisemblablement constituée par un mélange de photopolymères. Notons aussi que l'analyse, l'absence de bande de vibration ν(C=O) et la couleur de la fraction II permettent d'affirmer l'absence de chloro-1 anthraquinone jaune F : 158° (sinon à l'état de traces).

Chloro-2 anthracène

Sa préparation (H. SCHILLING (56)), tout comme celle de l'isomère en position 1, consiste à réduire par le zinc la quinone correspondante.

chloro-2 anthraquinone F : 210°	25 g
zinc en poudre fine :	750 g
ammoniaque du commerce :	1100 ml

Mélanger les poudres au mortier, les transvaser dans un Grignard, ajouter l'ammoniaque. Le milieu réactionnel devient rouge : chauffer à douce ébullition jusqu'à décoloration, soit environ 5 h. Laisser refroidir puis essorer sur büchner. Extraire au benzène. Sécher, chasser le solvant et cristalliser dans l'acide acétique. Il vient 15 g de chloro-2 anthracène blanc à reflets jaunes et fluorescence bleue, F : 222° (69 %). L'aspect, la solubilité et le point de fusion sont voisins de celui de l'anthracène. P.H. GORE (53), de BARRY BARNETT et MATTEWS (54) trouvent respectivement F : 217° et F : 223°.

- Photopolymère :

1 g de chloro-2 anthracène est irradié dans les conditions normales. Le monomère peu soluble à froid, est dissous dans l'éther à ébullition. Le photopolymère tapisse progressivement les parois du ballon.

On recueille 0,67 g F : 320-330°. Une recristallisation dans le benzène permet d'isoler 0,65 g F : 340-345° (Rdt : 65 %).

Analyse :

$C_{28}H_{18}Cl_2$ - calculé % - C 79,05; H 4,23; Cl 16,70
trouvé % - C 78,77; H 3,99; Cl 16,75

B - AUTRES HALOGENOANTHRACENES

Bromo-9 anthracène.

Il est préparé par action de PBr_5 sur l'anthracène en suspension dans le benzène à température ordinaire (B. MIKHAILOV et M.Sh. PROMISLOV (50)). A partir de 20 g d'anthracène on obtient 23 g (75 %) de bromo-9 anthracène F : 100-102°.

Cette technique est simple et rapide.

- Photopolymère :

a) Le photopolymère a été obtenu pour la première fois par O. FISCHER et H. ZIEGLER (52) par exposition au soleil, pendant 2 à 3 jours, d'une solution de monomère dans "un peu de benzène"; il est décrit comme un produit cristallisant en touffes d'aiguilles et fondant à 274°. Les auteurs ajoutent les résultats d'analyse du carbone et de l'hydrogène.

D.E. APPLEQUIST (28) a repris la préparation dans des conditions semblables : en exposant "au soleil de septembre" des solutions benzéniques de bromo-9 anthracène pendant 16 jours en ballons de pyrex. Le rendement, calculé d'après ses données, est de 43 % en produit légèrement jaunâtre. D.E. APPLEQUIST n'a pas indiqué le rendement en produit analytiquement pur, mais le point de fusion : 201-202° et le dosage de carbone et d'hydrogène.

Dans tous les cas le produit brut a été décrit comme un mélange verdâtre ou brunâtre.

b) Dans nos conditions normales d'irradiation, nous avons préféré l'éther aux autres solvants comme donnant avec le meilleur rendement le photoproduit le moins souillé en fin d'expérience. Il suffit de deux cristallisations pour obtenir le photopolymère en cristaux incolores (Rdt : 40 à 45 %); F : 295°.

Nous avons effectué dans les mêmes conditions (en particulier avec la même lampe et le même écran) la polymérisation du bromo-9 anthracène à deux concentrations différentes sur 0,5 g.

- à concentration de 1 % : Rdt 45 %,
- à concentration de $5,10^{-2}$ mole l^{-1} : Rdt 37 %.

On peut comparer le résultat de la deuxième opération avec celui de la polymérisation du chloro-9 anthracène effectuée dans les mêmes conditions, en particulier à la même concentration molaire.

c) A la fin de l'irradiation dans l'éther, on constate un dégagement de vapeurs acides. Après extraction à l'eau et concentration, on caractérise aisément HBr.

Le bromo-9 anthracène s'est donc partiellement détruit en présence de rayonnement ultraviolet. L'acide bromhydrique provient probablement de l'attaque du solvant par le radical Br produit par la scission radicalaire de la liaison C-Br.

d) Notons, enfin, qu'après irradiation pendant 4 jours dans l'éther, le bromo-9 anthracène préparé selon la méthode décrite ci-dessus (a), conduit au polymère avec un rendement de 65 %.

Iodo-9 anthracène.

L'iodo-9 anthracène est préparé selon la technique de W.E. BACHMANN et M. C. KLOETZEL (57).

Au magnésien du bromo-9 anthracène (0,01 mole) on ajoute une solution d'iode (0,02 mole) dans l'éther (50 ml) à 0° et rapidement; la solution est brune en fin d'addition; on laisse revenir à température ordinaire, puis on hydrolyse. Après extraction, on reprend par l'éther et sépare 0,44 g d'anthracène. La solution laisse déposer un produit huileux, qui, après chromatographie sur alumine et cristallisation dans le méthanol donne : 1,2 g d'iodo-9 anthracène jaune F : 81-82° (Rdt : 40 %).

- Essai de préparation du photopolymère :

Le monomère étant très sensible à la chaleur, 0,60 g d'iodo-9 anthracène jaune F : 81° a été irradié pendant 7 heures dans 60 ml d'éther à -20°. Le milieu a bruni aussitôt.

Après extraction, la poudre brunâtre (0,25 g) est reprise dans le benzène (qui rosit). On obtient 0,12 g d'une poudre blanche, très sublimable, dont le point de fusion, mesuré au microscope à platine chauffante est 265 - 268°. Ce

photoproduit n'est pas décomposé par la chaleur et ne contient pas d'iode. Il est très peu soluble.

Analyse :

trouvé % - C : 92,55 ; H : 5,66 ; O : 0,79 ;

Il semble, d'après ces résultats, qu'on ait affaire à un mélange où domine un hydrocarbure. Mais les spectres infrarouge et ultraviolet ne nous ont pas permis de le caractériser par identification avec un composé connu.

III - LES CYANOANTHRACENES ET LEURS PHOTOPRODUITS

La cyanuration

Nous aurons plusieurs fois l'occasion de remplacer un halogène par un groupe CN. La méthode la plus couramment utilisée au cours de notre étude est celle qui a été appliquée par P.H. GORE (53) à la préparation des cyano-1 et cyano-2 anthracènes. Elle consiste à chauffer pendant 24 h à environ 240°, un mélange de dérivé halogéné soigneusement séché et de CuCN en présence de pyridine fraîchement distillée sur KOH. Les proportions des réactifs sont généralement les suivantes :

CuCN : 1 mole par atome d'halogène substitué

pyridine : + 1 mole par mole de dérivé anthracénique
+ 1 mole par mole de CuCN

Pendant la dernière heure de chauffage, on distille la pyridine; puis, selon les cas, on distille directement le nitrile ou bien on extrait le mélange avec du benzène et de l'ammoniaque, alternativement.

Des précisions supplémentaires seront apportées dans chaque cas particulier.

Cyano-9 anthracène.

La technique utilisée est celle de R. CALAS et J. DESCHAMPS (58). On chauffe à 230-240° pendant 4 h le bromo-9 anthracène avec un excès de cyanure cuivreux (environ 1,5 mole pour 1 mole de dérivé halogéné) puis distille directement sous un bon vide et cristallise dans le CS_2 pour éliminer des têtes à haut point de fusion. Une recristallisation dans le benzène conduit au cyano-9 anthracène F : 175-176°.

- Photopolymère :

Il a été préparé pour le première fois par R. LALANDE et R. CALAS (2). Des essais en divers solvants (6) à diverses concentrations ont montré l'avantage d'opérer dans le benzène et à concentration de 1 %.

Nous avons pratiqué de nouveaux essais dans les conditions normales et dans le benzène.

1) cyano-9 anthracène 0,5 g
éther : 50 ml

Le composé n'est pas dissous à froid. Après 24 h, on note un dépôt de 0,44 g qui, recristallisé dans le T.H.F., donne 0,26 g de dimère F : 245° (R^{dt} : 52 %).

2) cyano-9 anthracène : 0,2 g
benzène : 20 ml

4 h d'irradiation conduisent à 0,17 g de polymère blanc F : 245° (R^{dt} : 85 %).

Cyano-1 anthracène.

Les bromo-1 et -2 anthracènes n'étant pas connus, nous nous sommes adressé aux chloro-1 et -2 anthracènes en appliquant la technique de P.H. GORE (53).

chloro-1 anthracène : 20 g
CuCN : 10,5 g
pyridine : 20 ml

Les poudres sont mélangées entre elles au mortier, puis à la pyridine et le mélange est porté au bain d'huile à 240° pendant 24 h. Pendant la dernière heure, on distille la majeure partie de la pyridine. Chasser ensuite la pyridine restante au vide de la trompe et distiller le cyano-1 anthracène sous 2 mm environ. On obtient une masse compacte, triboluminescente, de 17,5 g F : 135-136° (Rdt : 96 %) qui, recristallisée à partir du benzène, donne 10,3 g de cristaux jaune pâle F : 143-144° (Rdt : 56 %).

P.H. GORE (53) indique un rendement de 89 % en un produit F : 137-138° et obtient le cyano-1 anthracène F : 139-140° après chromatographie.

- Photopolymère :

Comme dans le cas du cyano-9 anthracène, deux essais ont été effectués :

a) 1 g de cyano-1 anthracène est irradié dans les conditions normales. Il n'est pas dissous à froid, mais à température d'ébullition de l'éther.

On recueille, après fractionnement dans le benzène :

1 - 0,70 g de photodimère blanc F : 355-370° (Rdt : 70 %).

Analyse :
$C_{30}H_{18}N_2$ - calculé % - C 88,67; H 4,43; N 6,89
trouvé % - C 88,46; H 4,50; N 6,91

2 - 0,07 g F ≃ 325° (blanc)

3 - des queues de cristallisation brunes.

b) 0,20 g de cyano-1 anthracène irradié 4 h dans 20 ml de benzène conduit à 0,11 g F : 355-360° (55 %) et 0,05 g F ≃ 315-320° (blanc).

Cyano-2 anthracène.

On applique la technique de P.H.GORE (53) décrite pour l'isomère précédent :

chloro-2 anthracène	13,5 g
CuCN	7 g
pyridine	13,5 ml

Le chlore étant peu réactif en position 2, il reste en fin d'opération du chloro-2 anthracène non transformé qu'on élimine aisément par chromatographie sur alumine dans le benzène. Le chloro-2 anthracène est élué en tête et le cyano-2 anthracène est isolé, jaune pâle F : 204°, par cristallisation dans le xylène (Rdt : 45 %).

- Photopolymère :

a) 0,3 g de monomère irradié dans les conditions normales est partiellement dissous dans l'éther à ébullition. On recueille 0,24 g de produit blanchâtre qui, recristallisé dans le benzène, donne 0,16 g F : 325-330° (Rdt : 50 %).

Analyse :

$C_{30}H_{18}N_2$ - calculé % - C 88,67; H 4,43; N 6,90
trouvé % - C 87,89; H 4,39; N 6,87

b) L'irradiation de 0,2 g de cyano-2 anthracène dans 20 ml de benzène pendant 4 h conduit à 0,17 g F : 330-340° (Rdt : 85 %).

IV - INTERPRETATION DES RESULTATS

A - APPRECIATION DE LA STABILITE DES PHOTOPOLYMERES

La stabilité relative des photopolymères serait déterminée avec précision par l'étude de leur vitesse de dépolymérisation en fonction de la température. Il est nécessaire d'opérer en solution; or ces dérivés sont, en général, très peu solubles.

Nous évaluerons très grossièrement la stabilité relative des dimères que nous avons préparés, en considérant leur point de fusion instantanée ou point de décomposition : celui-ci est lié en particulier à la force des liaisons 9-9' et 10-10'.

Le tableau VII montre que les photopolymères des dérivés monosubstitués en positions 1 et 2 considérés, fondent tous à des températures égales ou supérieures (325 à 365°) à celles des dimères des dérivés monomésosubstitués (245 à 325°).

Ces différences s'expliquent, dans une certaine mesure, en observant que la stabilité des liaisons méso des premiers s'apparente à celle du dianthracène (qui fond très haut) alors que celle des seconds est affaiblie par la substitution ; l'abaissement du point de fusion est nettement marqué lorsque le substituant en 9 possède un fort effet -I (dimère du cyano-9 anthracène).

Sommet substitué	Monomère irradié	F(°C) du dimère
1	chloro-1 anthracène	350
	acétyl-1 "	335
	cyano-1 "	365
	méthyl-1 "	325
2	chloro-2 "	345
	acétyl-2 "	355
	cyano-2 "	345
9	chloro-9 "	305
	bromo-9 "	295
	acétyl-9 "	325
	cyano-9 "	245
	méthyl-9 "	325

Tableau VII

B - APTITUDE COMPAREE A LA PHOTOPOLYMERISATION

Il est malaisé de trouver des relations entre les rendements en dimères d'une part, et la nature et la position des substituants des monomères d'autre part. Le sujet n'est pas simple car la polymérisation peut dépendre de nombreux facteurs dont il paraît très difficile d'apprécier la contribution relative. Ce sont :

1/ L'énergie absorbée par les monomères qui dépend de leur absorption et du spectre d'émission de la lampe.

2/ L'effet de solvant (environnement, chocs, etc...) ; il peut varier suivant la nature de celui-ci, mais aussi suivant la nature et la position des substituants dans le monomère.

3/ La solubilité des monomères (les polymères formés n'interviennent pratiquement pas car ils sont transparents au rayonnement incident).

4/ L'effet électronique des substituants influant sur la densité électronique et la dissymétrie de charge des sommets méso.

5/ L'effet stérique, négligeable en première approximation pour les dérivés substitués en 1 et en 2, mais qui peut être très important dans le cas des dérivés mésosubstitués (4).

6/ La stabilité des monomères au rayonnement dans nos conditions opératoires.

7/ La stabilité des polymères à la chaleur.

Ceci permet de comprendre pourquoi aucune comparaison d'ensemble n'a pu être tentée; il faudra donc conclure avec une grande prudence et seulement à partir des résultats les plus nets.

Afin de réduire au minimum le nombre des variables, nous avons considéré des familles de composés (voir tableau VIII).

MONOMERES IRRADIES	RENDEMENT CHIMIQUE EN PHOTODIMERE				
	Ether Eb.		Benzène Eb.	Alcool	
	1% 24 h	5.10^{-2} mole l^{-1} 24 h	1% 4 h	1% 24 h	5.10^{-2} mole l^{-1} 12 h
iodo-9 anthracène					
bromo-9 "	40 à 45 %	37 %			
chloro-9 "	55 %	55 %			
acétyl-1 "	35 %			40 %	16 %
acétyl-2 "	50 %			95 %	18 %
acétyl-9 "	45 %			35 %	11 %
chloro-1 "	35 %				
chloro-2 "	65 %				
chloro-9 "	55 %				
cyano-1 "	70 %		55 %		
cyano-2 "	50 %		85 %		
cyano-9 "	50 %		85 %		

Tableau VIII

1°/ *LES HALOGENO-9 ANTHRACENES.*

Les différences d'aptitude à se polymériser dans ce groupe sont assez nettes.

L'iodo-9 anthracène conduit à un photoproduit exempt d'iode. La liaison C-I s'est donc scindée totalement, même dans les conditions douces où nous avons opéré.

Le bromo-9 anthracène et le chloro-9 anthracène se dimérisent avec des rendements respectifs de 37 % et 55 %. Les essais ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires.

Dans les deux cas, nous avons mis en évidence la présence, respectivement, de HBr et de HCl dans la solution éthérée en fin d'irradiation. On peut donc raisonnablement attribuer la faiblesse des rendements à la fragilité de la liaison C-halogène au rayonnement ultraviolet et ceci dans l'ordre :

$$C\text{-}I > C\text{-}Br > C\text{-}Cl$$

qui est l'ordre décroissant des polarisabilités et des décalages bathochromes des spectres d'absorption ultraviolette (pour la bande H, voir Deuxième Partie, Chapitre II).

La rupture d'une liaison C-Br au moyen du rayonnement ultraviolet est d'ailleurs mise à profit notamment dans la création de centres actifs nécessaires à la réaction de croissance dans la préparation de copolymères greffés et à longues séquences.

Un autre facteur qui doit concourir à abaisser le rendement en dérivé bromé (par rapport au dérivé chloré) est sans aucun doute l'effet stérique.

Il faut aussi tenir compte des spectres d'absorption dans l'éther; nous avons comparé, dans les régions 3600 à 3700 Å et 4000 à 4100 Å ceux du bromo-9 et du chloro-9 anthracène. Il semble que l'énergie absorbée par le chloro-9 anthracène soit légèrement plus grande (à la limite des erreurs expérimentales). Notons que les polymères paraissent stables à la température de l'expérience.

Il est incontestable que d'autres facteurs interviennent pour différencier le comportement des halogénoanthracènes. Mais il semble raisonnable d'admettre qu'il est surtout lié aux différences de fragilité de la liaison C-halogène et d'encombrement des halogènes.

2° / LES ACETYLANTHRACENES.

a) Résultats expérimentaux - A l'examen du tableau VIII, il apparaît que l'acétyl-2 anthracène se polymérise dans tous les cas avec le meilleur rendement. Mais, dans l'éther, les résultats sont trop voisins pour permettre une interprétation. Des expériences faites dans l'alcool, on peut déduire :

- à température ordinaire : la plus faible réactivité de l'isomère 9; la plus grande stabilité de l'isomère en 2; on récupère, en effet, de l'isomère inaltéré en fin d'irradiation alors que les autres isomères sont transformés en produits huileux.

- à l'ébullition : l'isomère en 2 se polymérise de beaucoup le plus facilement.

Rappelons qu'on recueille, en plus, un photoproduit blanc non identifié, dans le cas de l'isomère en 1.

b) Discussion - Nous admettrons tout d'abord que l'effet de solvant est analogue dans les trois cas.

On peut envisager, au cours de l'irradiation, la destruction du carbonyle, ce qui expliquerait la forte proportion de produits huileux trouvés dans le cas des cétones en 9 et en 1. On sait que celles-ci sont plus réactives que les dérivés en 2 ; il n'est pas étonnant que ces derniers soient moins altérés par le rayonnement.

L'isomère en 2 est aussi le moins soluble des trois; même à l'ébullition, contrairement aux deux autres, il n'est que partiellement dissous et, cependant, la polymérisation est très rapide. A basse température, il est très peu soluble, ce qui doit abaisser le rendement comparativement à celui donné par l'isomère en 1.

Les spectres ultraviolets superposés (figure 18) révèlent que les isomères en 1 et 2 sont plus conjugués (effet bathochrome et diminution de structure fine) que l'isomère en 9 (59) (cf. Deuxième partie, Chapitre II). D'une part, ce dernier absorbe donc beaucoup moins d'énergie que ses isomères; d'autre part, l'effet stérique du groupe $CO\text{-}CH_3$, particulièrement encombrant car non coplanaire avec le noyau, est certainement important. Pour les isomères en 1 et 2, on peut, au contraire, le négliger.

Il est très délicat d'interpréter l'effet électronique des groupes $CO\text{-}CH_3$ sur la densité électronique des sommets méso. L'effet -I doit décroître dans l'ordre $9 > 1 > 2$; quant à l'effet -M, il doit être faible dans le cas du 9 (non planéité) mais peut être très important pour les autres isomères.

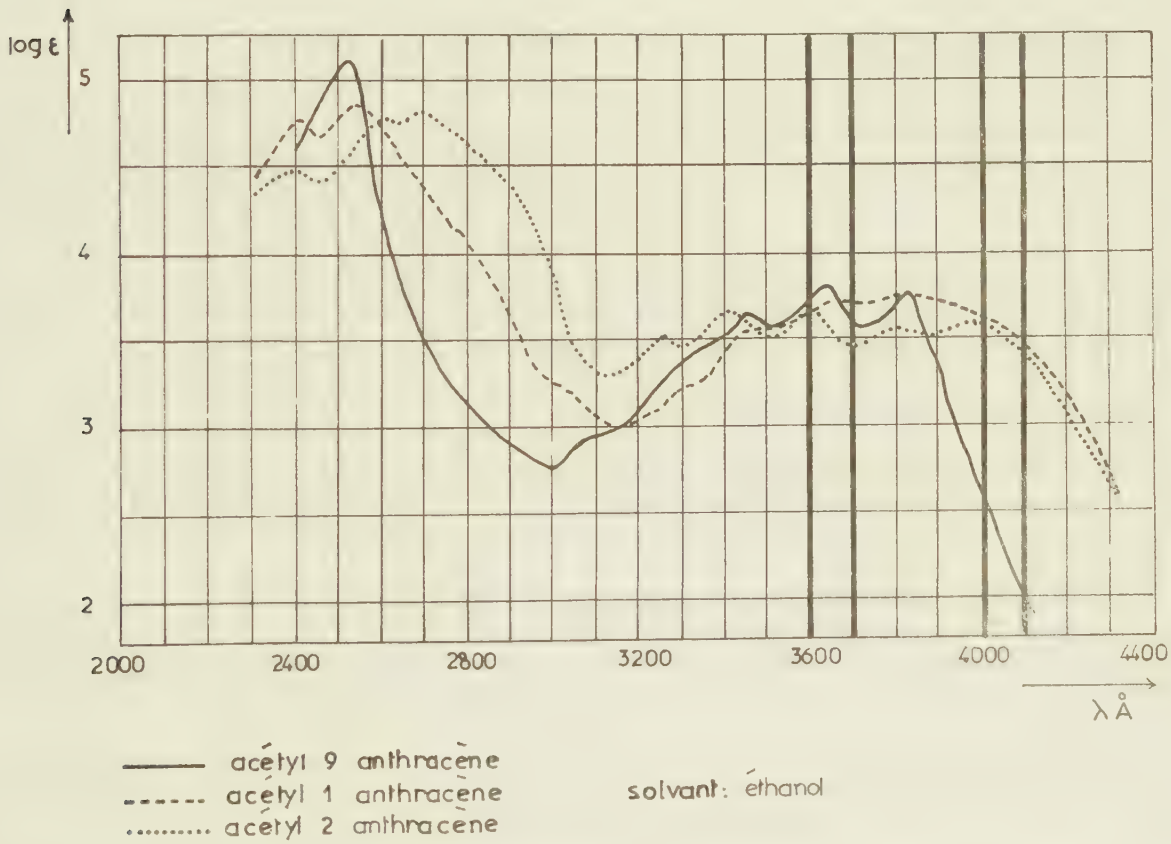


fig. 18

c) Conclusion - Compte tenu des conditions opératoires et comparativement aux autres isomères, l'absorption ultraviolette ainsi que l'effet stérique rendent compte des mauvais rendements obtenus en dimère de l'acétyl-9 anthracène.

La plus grande résistance à la photolyse de l'isomère en 2 nous semble le facteur primordial, sinon le seul, de sa plus grande facilité à se polymériser.

On ne peut rien conclure au sujet de l'isomère en 1, l'existence de réactions supplémentaires non élucidées venant perturber le rendement en dimère.

3° / LES CHLOROANTHRACENES.

Dans le cas du chloro-1 anthracène le problème se complique de l'intervention d'un produit blanc, non identifié, formé en grande proportion.

Les rendements en photodimères du chloro-2 et du chloro-9 anthracènes ne sont pas très différents. On peut noter une prédominance du premier; nous manquons de données pour l'interpréter totalement. Néanmoins, voici quelques facteurs qui nous semblent importants :

- favorables au chloro-9 anthracène : absorption supérieure ; solubilité meilleure.
- favorables au chloro-2 anthracène : effet stérique dans le cas de l'isomère en 9 meilleure résistance du chloro-2 à la scission de la liaison C-Cl par le rayonnement parce que moins réactif.

En somme, la plus grande stabilité au rayonnement du chloro-2 anthracène expliquerait, dans une certaine mesure, le meilleur rendement de sa photopolymérisation. Ceci rejoint nos conclusions précédentes.

4° / LES CYANOANTHRACENES.

Les résultats des dimérisations dans l'éther sont difficiles à interpréter, sans doute à cause de la mauvaise solubilité de certains nitriles. Cependant. ils sont tous trois solubles dans le benzène à ébullition.

Il faut remarquer le bon rendement pour l'isomère en 9, contrairement aux autres cas examinés. En effet, le cyano-9 anthracène ne donne pas de réaction de dégradation sous l'influence du rayonnement, certainement du fait de la forte conjugaison du CN avec le noyau. De plus l'effet stérique doit être très faible.

Comme pour les autres isomères en 1, signalons la présence d'un mélange non identifié dans les photoproduits de l'irradiation du cyano-1 anthracène, ce qui exclut la possibilité d'une comparaison avec les isomères en 2 et 9.

Pour ces derniers, nous mettrons en parallèle les facteurs favorables et défavorables que nous connaissons :

- favorables au cyano-9 anthracène : absorption ultraviolette l'effet électronique doit être maximum, le CN créant en 9 et 10 la plus grande dissymétrie de charge.

- favorables au cyano-2 anthracène : le dimère du cyano-2 anthracène est beaucoup plus stable à la température que celui du cyano-9 anthracène. La faible stabilité de ce dernier avait déjà été mise en évidence (2).

L'expérience montre que le rendement est identique, les avantages des deux isomères semblent donc se compenser.

∴

DEUXIEME PARTIE

DERIVES DISUBSTITUES DE L'ANTHRACENE

Chapitre I

Préparation et identification des monomères

Ce chapitre sera ainsi divisé :

I - Résultats expérimentaux; établissement de la structure.

A - Préparation des dérivés 10-substitués du chloro-1 anthracène.

B - Préparation des dérivés 10-substitués du cyano-1 anthracène.

C - Moments dipolaires et structure des dérivés précédents.

D - Préparation et structure des dérivés 10-substitués du méthyl-1 anthracène.

E - Préparation du diméthyl-1,9 anthracène.

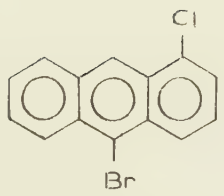
La figure 19, page 64, représente les formules des composés dont la préparation est décrite.

II - Considérations générales.

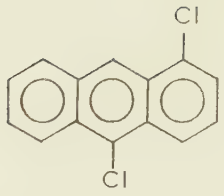
1°/ Tableau des principaux résultats expérimentaux.

2°/ Discussion sur l'halogénation des dérivés substitués en 1.

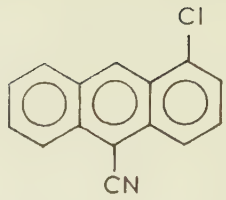
3°/ Relation entre le point de fusion et la nature des substituants.



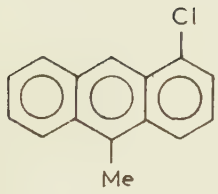
1_a



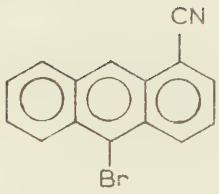
1_b



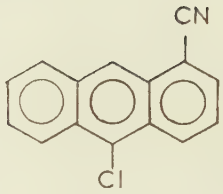
1_c



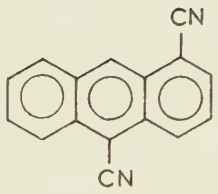
1_d



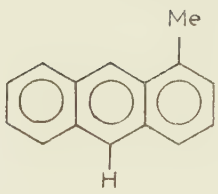
2_a



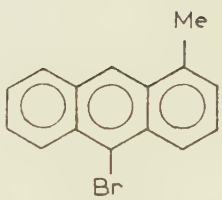
2_b



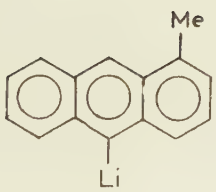
2_c



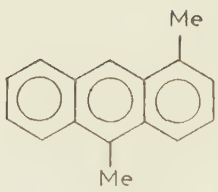
4_a



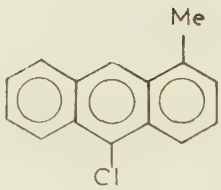
4_b



4_c

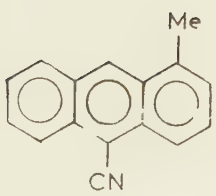


4_d

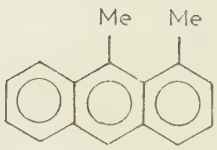


4_e

fig.19



4_f



5_f

Le numéro de la formule est celui du paragraphe où la préparation du produit est décrite.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX; ETABLISSEMENT DE LA STRUCTURE

A - DERIVES 10-SUBSTITUES DU CHLORO-1 ANTHRACENE

Chloro-1 bromo-10 anthracène (1_a)

Il a été préparé pour la première fois par O. FISCHER et H. ZIEGLER (52) par action de Br_2 sur le chloro-1 anthracène. Les auteurs l'ont décrit comme le chloro-1 bromo (9 ou 10) anthracène F : 143-144°, sans mentionner le rendement.

E. de B. BARNETT et M. MATTHEWS (54) l'obtiennent comme produit de la réaction du xylène à l'ébullition sur le chloro-1 dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracène et signalent F : 149-150°.

Enfin, J.W. COOK (60) démontre sa structure par voie chimique et trouve F : 152-153°.

Nous avons utilisé le brome, d'une part, le pentabromure de phosphore, d'autre part.

1) chloro-1 anthracène 1,06 g (0,005 mole)
   CS_2 20 ml environ

   Br_2 0,80 g (0,005 mole)
   CS_2 5 ml environ

On ajoute la solution de brome dans CS_2 goutte à goutte sur la solution de chloro-1 anthracène maintenue à 0°. On laisse le mélange se réchauffer; HBr se dégage spontanément pendant quelques heures; puis on extrait et après les opérations classiques on obtient 0,485 g F : 144° (Rdt : 33 %) par cristallisation dans l'alcool.

2) chloro-1 anthracène 10,60 g
   benzène 240 ml
   PBr_5 22,70 g

Nous avons appliqué la technique de B.M. MIKHAILOV et M. PROMISLOV (50). On ajoute rapidement PBr_5 à la solution de chloro-1 anthracène à température ordinaire. Une coloration rouge se développe et un précipité blanc apparaît presque immédiatement. Après plus d'une heure d'agitation à température ordinaire, on chauffe au bain d'eau tiède jusqu'à disparition du précipité. On hydrolyse immédiatement et après extraction classique, obtient, à partir de l'alcool-acétate d'éthyle 7,5 g de (1_a) jaune F : 146° (Rdt : 51 %).

N.B. : En isolant le dérivé d'addition et le diluant dans une grande quantité de benzène pour le décomposer à température ordinaire, on obtient un produit plus pur F : 149° (Rdt : 27 %) et une deuxième fraction F : 147-148° (Rdt : 6,5 %).

Dichloro-1,10 anthracène (1_b)

C. LIEBERMANN et M. BEUDET (61) l'ont obtenu les premiers par action de chlore gazeux sur le chloro-1 anthracène. Ils indiquent seulement son point de fusion : 127-128° et ne démontrent pas sa structure.

Nous avons repris leur méthode en utilisant comme solvant soit CCl_4, soit CS_2

1) - chloro-1 anthracène 4 g
CCl_4 75 ml

Barbotage du chlore à 0° pendant 15 mn. Essorage du précipité blanc et lavage à l'éther. Reprendre le dérivé d'addition blanc dans environ 150 ml de benzène et chauffer au bain d'eau jusqu'à cessation du dégagement de HCl (environ 1 h). Chasser le benzène et cristalliser dans l'alcool. Il vient 1,18 g de cristaux soyeux jaunes F : 127-128° (Rdt : 25 %).

Avec CS_2, le rendement est de 18 % en produit F : 128°.

La méthode de J.C. WARE et E.E. BORCHERT (62) reprise par D.C. NONHEBEL (63) conduit à un meilleur rendement :

2) - chloro-1 anthracène : 2,12 g
$CuCl_2$ anhydre 2,70 g
CCl_4 40 ml

On chauffe le mélange des réactifs au bain d'huile à reflux rapide du solvant jusqu'à apparition d'un précipité gris (30 h). Après essorage du sel cuivreux, le filtrat est directement chromatographié sur alumine. On obtient, après cristallisation dans l'alcool, 1,56 g de cristaux jaunes F : 126° (Rdt : 63 %).

L'emploi du chlore est avantageux lorsqu'on désire rapidement un produit très pur. La cyanuration de ce composé (voir plus loin) conduisant au dicyano-1,10 anthracène, on peut affirmer que les atomes de chlore occupent les sommets 1 et 10.

Chloro-1 cyano-10 anthracène (1_c)

Nous avons tenté de substituer sélectivement Br par CN dans le composé (1_a) l'atome de Br en 10 devant être plus labile que l'atome de chlore en 1. Pour cela, la durée de chauffage a été abrégée et CuCN a été pris en quantité stœchiométrique.

chloro-1 bromo-10 anthracène (1_a) 4,12 g (0,014 mole)
CuCN 1,26 g (0,014 mole)
pyridine 4 ml

Chauffer 3 h à 230-240°. Eliminer la pyridine, extraire au benzène et à l'ammoniaque. Par cristallisation dans le toluène, on obtient successivement :

1 - du dicyano-1,10 anthracène;

2 - un mélange de chloro-1 cyano-10 anthracène et de chloro-1 bromo-10 anthracène n'ayant pas réagi. Plusieurs recristallisations dans l'acide acétique permettent d'isoler le composé (1_c) jaune d'or F : 173-174°.

Analyse :

$C_{15}H_8ClN$ - calculé % : C 75,79; H 3,37; N 5,89
trouvé % : C 76,08; H 3,40; N 5,93

La position méso du CN est montrée par l'oxydation chromique qui conduit à la chloro-1 anthraquinone.

La structure de (1_c) est identique à celle de (1_a).

Chloro-1 méthyl-10 anthracène (1_d)

L'action à température ordinaire d'un organolithien sur le chloro-1 bromo-10 anthracène (1_a) est sélective et conduit préférentiellement au (chloro-1 anthryl)$_9$ lithium; ce dernier, sous l'action de ICH_3 donne naissance au compose désiré (figure 20).

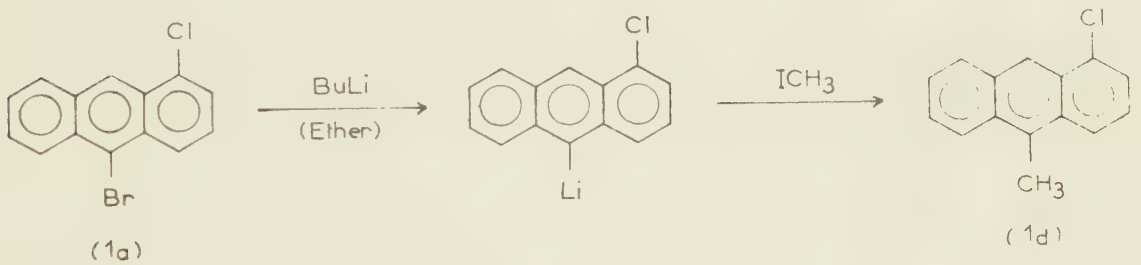


fig.20

chloro-1 bromo 10 anthracène (1_a)	2,91 g (0,01 mole)
benzène	50 ml
BuLi dans l'éther	(0,06 mole)
ICH_3 sol.éthérée (30 ml)	8,42 g (0,06 mole)

Ajouter au BuLi la solution benzénique du composé (1_a) en une seule fois, à température ordinaire. La solution devient rouille et se trouble. Laisser agiter 30 mn. Ajouter la solution éthérée de ICH_3; le milieu s'échauffe et devient jaune clair; chauffer 30 mn. L'huile jaune obtenue après extraction est distillée à la pompe et cristallisée dans le méthanol. Le chloro-1 méthyl-10 anthracène est jaune clair, F : 76° (R^{dt} : environ 15 %).

Analyse :

$C_{15}H_{11}Cl$ - calculé % : C 79,47; H 4,86; Cl 15,67
trouvé % : C 79,48; H 4,99; Cl 15,55

B - DERIVES 10-SUBSTITUES DU CYANO-1 ANTHRACENE

Cyano-1 bromo-10 anthracène (2_a)

Les deux réactifs PBr_5 et Br_2 ont été comparativement utilisés.

1) cyano-1 anthracène 22 g (0,108 mole)
benzène 500 ml
PBr_5 60 g (0,139 mole)

On ajoute PBr_5 à la solution en une seule fois, à température ordinaire. On note un rougissement intense et l'apparition d'un précipité très fin (dérivé d'addition). Puis le milieu devient limpide, de teinte rouge bordeaux. On chauffe 3 h à doux reflux. Après l'extraction classique, on isole par cristallisation dans le mélange acétone-alcool, 20 g d'une poudre jaune d'or F : 167-168° (R^{dt} : 65 %).

Analyse :

$C_{15}H_8BrN$ - calculé % C 63,83; H 2,83; N 4,96; Br 28,37
trouvé % C 64,00; H 2,64; N 4,86; Br 28,32

L'oxydation chromique conduit à la cyano-1 anthraquinone. Le brome est donc fixé en position méso. Nous montrerons plus loin, par détermination du moment dipolaire, qu'il est bien situé en 10.

2) cyano-1 anthracène 1,8 g (0,009 mole)
CS_2 250 ml
Br_2 dans CS_2 0,72 g (0,009 mole)

On ajoute goutte à goutte la solution de Br_2 à la solution de cyano-1 anthracène, maintenue à 0°. L'addition terminée, laisser revenir à température ambiante. On ne constate pas de dégagement gazeux, mais formation d'un précipité blanc que l'on essore, lave et sèche (1,8 g) (Rdt : 54 %) F : 180-184°.

Analyse :

$C_{15}H_9Br_2N$ - calculé % C 49,58; H 2,47; Br 44,07; N 3,85
trouvé % C 49,44; H 2,60; Br 44,42; N 3,66

L'analyse ainsi que le spectre ultraviolet permettent d'affirmer que ce dérivé est le cyano-1 dibromo-9,10 dihydro-9,10 anthracène. Sa très grande stabilité comparativement à celle des autres dérivés d'addition mésohalogénés de l'anthracène s'explique par le puissant effet accepteur d'électrons du substituant CN, qui draine les électrons des liaisons C-Br, empêchant l'élimination spontanée de HBr.

La décomposition du dérivé d'addition dans le benzène à ébullition pendant 5 h conduit, après cristallisation dans le mélange alcool-acétate d'éthyle, au composé (2_a) avec un rendement de 50 %; Rendement total : 54 x 0,5 = 27 %.

Le spectre infrarouge de ce composé est identique à celui du composé préparé selon l'autre méthode. Le point de fusion du mélange n'est pas abaissé. L'utilisation de PBr_5 conduit à un meilleur rendement.

Cyano-1 chloro-10 anthracène (2_b)

Le chlore gazeux et le PCl_5 ont été utilisés.

1)	cyano-1 anthracène	3 g (0,015 mole)
	CS_2	400 ml

On fait barboter le chlore jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé dans la solution de cyano-1 anthracène maintenue à 0°. Laisser revenir à température ordinaire. On essore 1,3 g (34 %) d'un précipité blanc F : 225° qui se décompose lentement dès la température ordinaire avec dégagement de HCl; le dosage de chlore (voir plus loin) et le spectre ultraviolet permettent d'affirmer que ce composé est le cyano-1 dichloro-9,10 dihydro-9,10 anthracène.

Analyse :

$C_{15}H_9Cl_2N$ - calculé % : Cl 25,90
trouvé % : Cl 25,20

Après reflux pendant 5 h dans le benzène du dérivé d'addition et cristallisation dans l'acide acétique, on obtient le cyano-1 chloro-10 anthracène jaune F : 168-169° (Rdt : 50 %). Rendement global : 34 x 0,50 = 17 %.

Analyse :

$C_{15}H_8ClN$ - calculé % C 75,79; H 3,37; Cl 14,94; N 5,89
trouvé % C 75,35; H 3,55; Cl 14,80; N 5,90

L'oxydation chromique en milieu acétique conduit à la cyano-1 anthraquinone. La position de l'atome de chlore sera précisée par recoupement de structure.

	cyano-1 anthracène	1 g (0,005 mole)
2)	orthodichlorobenzène	20 ml
	PCl_5	1 g (0,005 mole)

On mélange les réactifs; PCl_5 se dissout partiellement à froid. On chauffe ensuite au bain d'huile, à doux reflux du solvant jusqu'à cessation du dégagement de HCl (3 h environ). On hydrolyse et après extraction habituelle, on obtient par cristallisation dans le toluène 0,40 g F : 168-169° (Rdt : 34 %) d'une poudre jaune d'or. Ce composé est identique au composé (2_b) préparé par l'autre méthode. Le rendement est meilleur lorsqu'on utilise PCl_5.

Dicyano-1,10 anthracène (2_c)

Nous l'avons préparé à partir :

- du chloro-1 bromo-10 anthracène;

- du dichloro-1,10 anthracène ;

- du cyano-1 bromo-10 anthracène;

- du cyano-1 chloro-10 anthracène.

selon la méthode décrite dans le chapitre III de la première partie, p. 51.

Le composé obtenu est intensément jaune (fluorescent) F : 243-245°. Le rendement varie de 25 % (dichloro-1,10 anthracène) à 70 % (cyano-1 bromo-10 anthracune). Le point de fusion d'un échantillon spécialement purifié s'élève à 246-248°.

Analyse :

$C_{16}H_8N_2$ -	calculé %	C 84,21; H 3,50; N 12,28
	trouvé %	C 84,00; H 3,71; N 12,19

Quelle que soit l'origine des dinitriles, leurs spectres infrarouges sont identiques et le point de fusion du mélange n'est pas abaissé.

C - MOMENTS DIPOLAIRES ET STRUCTURE DES DERIVES MESOSUBSTITUES DU CHLORO-1 ET DU CYANO-1 ANTHRACENES

Les moments dipolaires des composés 1_a, 2_a et 2_c ont été déterminés grâce à des mesures effectuées dans le benzène à 25°(64). En adoptant comme moment partiel pour C-Br et C-Cl dans les composés aromatiques la valeur moyenne 1,55 D et pour C-CN 3,95 D (65), on peut calculer les valeurs des moments théoriques pour les dérivés disubstitués -1,9. Ces valeurs sont portées sur le tableau IX de même que le moment expérimental et le pourcentage de forme -1,10, calculé d'après la formule :

$$\mu^2 \text{ exp.} = x\mu^2 (1,9) + (1-x)\mu^2 (1,10)$$

Si l'on faisait intervenir la polarisation atomique on trouverait un moment encore plus faible. On peut donc affirmer que les composés (1_a), (2_a) et (2_c) possèdent bien la structure 1,10.

Ce résultat confirme les conclusions de J.W. COOK (60) concernant (1_a) dont l'auteur avait déterminé la structure par voie chimique selon une méthode laborieuse.

Le dichloro-1 (9 ou 10) anthracène préparé pour la première fois par C. LIEBERMANN et M. BEUDET (64) a été décrit (66) sans preuve comme le dichloro-1,10 anthracène. En le transformant en dicyano-1,10 anthracène, nous avons fixé la position des deux atomes de chlore.

En outre, comme le composé (2_b) donne par cyanuration le dicyano-1,10 anthracène (2_c) l'atome de chlore est bien situé sur le sommet 10.

Composé	μ théorique 1-9	μ théorique 1-10	μ expérimental	% forme 1-10
chloro-1 bromo-10 anthracène (1_a)	3,10 D	0	0,68 D	96,2 %
cyano-1 bromo-10 anthracène (2_a)	5,50 D	2,40 D	2,67 D	94,4 %
dicyano-1,10 anthracène (2_c)	7,90 D	0	1,37 D	97 %

Tableau IX

De même, la connaissance de la structure du composé (1_a) détermine celle de la structure des composés (1_c) et (1_d) préparés à partir de lui.

Donc, par la mesure des moments dipolaires ou par synthèse, la structure des dérivés monomésosubstitués des chloro-1 et cyano-1 anthracènes a été fixée avec certitude.

D - DERIVES 10-SUBSTITUES DU METHYL-1 ANTHRACENE

Méthyl-1 anthracène (4_a)

Il a été préparé par réduction de la méthyl-1 anthraquinone selon la technique de J. BRAUN et O. BAYER (67) légèrement modifiée : les proportions de zinc et d'ammoniaque sont supérieures à celles indiquées par les auteurs :

méthyl-1 anthraquinone	17 g
zinc en poudre fine	340 g
ammoniaque commerciale	550 ml

Le mélange rougit fortement. Chauffer au reflux en agitant pendant 5 h, c'est à dire jusqu'à décoloration presque complète de la solution. Après extraction du solide essoré, chasser le solvant et distiller sous vide primaire le résidu huileux.

Par cristallisation dans le méthanol, on isole 10,3 g de cristaux blancs à

reflets verts F : 85° (Rdt : 70 %). (*)

Méthyl-1 bromo-(9 ou 10) anthracène

Nous avons appliqué la technique de B.M. MIKHAILOV et M. SH. PROMISLOV (50) :

méthyl-1 anthracène	10 g
benzène (anhydre)	200 ml
PBr_5	27 g

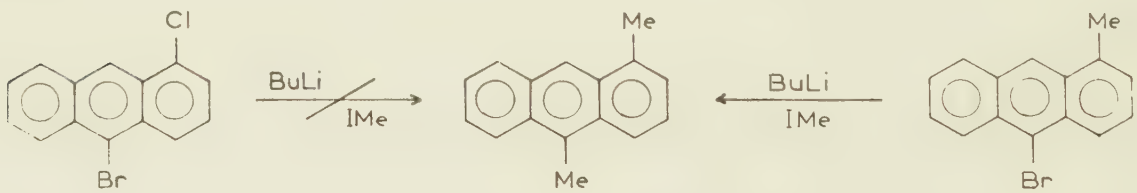
PBr_5 est ajouté en une seule fois à température ordinaire. Il se forme immédiatement un dérivé d'addition blanc qui disparaît après 5 à 10 mn d'agitation. On termine par un chauffage de 10 mn au bain d'eau. Extraction habituelle. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient 9,9 g de cristaux jaunes F : 75° (Rdt : 70 %).

Analyse :

$C_{15}H_{11}Br$ -	calculé %	C 66,42;	H 4,06;	Br 29,52
	trouvé %	C 66,11;	H 3,99;	Br 29,43

L'oxydation chromique conduisant à la méthyl-1 anthraquinone , l'atome de brome est situé en méso.

Afin de préciser cette position (9 ou 10) nous avons tenté un recoupement de structure consistant à préparer le diméthyl-1,10 anthracène (4_d) à partir du méthyl-1 bromo-(9 ou 10) anthracène, d'une part, et du composé (1_a) de structure connue, d'autre part (voir figure 21), par l'intermédiaire des organolithiens.



(1_a) (4_d) (4_b)

fig. 21

* La méthyl-1 anthraquinone est obtenue avec de bons rendements à partir de l'orthobromotoluène (68). On peut aussi la préparer en utilisant le parachlorotoluène comme matière première (69) (70). Cette deuxième méthode est toutefois plus délicate.

L'action de BuLi suivie de la condensation de ICH_3 sur (1_a) a été décrite plus haut. On n'obtient pas le dérivé attendu, mais le chloro-1 méthyl-10 anthracène (1_d). En revanche, le méthyl-1 bromo-(9 ou 10) anthracène conduit bien au diméthyl-1, (9 ou 10) anthracène.

Diméthyl-1,(9 ou 10) anthracène

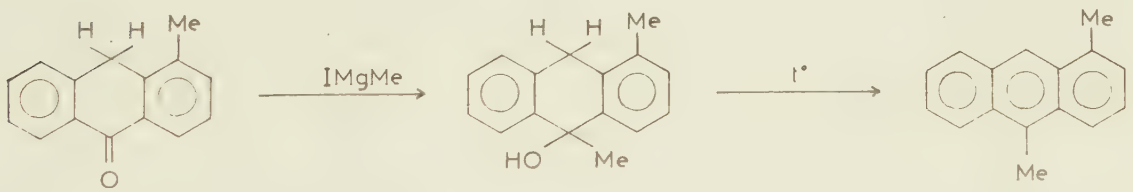
méthyl-1 bromo-(9 ou 10) anthracène	2,71 g (0,01 mole)
BuLi (dans l'éther)	0,01 mole
ICH_3 (dans 25 ml d'éther)	4,26 g (0,03 mole)

On ajoute au BuLi le dérivé anthracénique en poudre; il se produit un échauffement suivi de l'apparition d'un précipité blanc au sein d'un liquide jaune. Laisser agiter 30 mn. L'addition de la solution de ICH_3 provoque une légère élévation de température; puis on porte au reflux pendant 30 mn. L'huile ocre obtenue après extraction est distillée sous vide, puis cristallisée dans le méthanol. Le diméthyl-1, (9 ou 10) anthracène est jaune clair, F : 88-89°.

Analyse :

$C_{14}H_{16}$	- calculé %	C 93,20; H 6,80
	trouvé %	C 92,70; H 7,15

Afin de fixer la structure de ce produit, nous avons préparé le diméthyl-1,10 anthracène par condensation d'iodure de méthylmagnésium sur la méthyl-1 anthrone-10 (figure 22). Cette voie, en effet, ne laisse subsister aucun doute sur la position des substituants.



(4d)

fig.22

La méthyl-1 anthrone-10 a été préparée par la méthode de L.F. FIESER et H. HEYMANN (71). Une modification est apportée dans la cyclisation de l'acide (ortho-méthylbenzyl)-2 benzoïque; on remplace l'acide fluorhydrique par l'acide sulfurique concentré (Rdt : 70 %).

Diméthyl-1,10 anthracène (4_d)

Nous avons utilisé la méthode de KROLLPEIFFER et BRANSCHEID (72). Les étapes de la réaction sont schématisées dans la figure 22.

méthyl-1 anthrone-10	2,66 g (0,0128 mole)
éther	50 ml
Mg	0,72 g (0,0374 atome-gramme)
ICH_3	5,30 g (0,0374 mole)
éther	15 ml

On ajoute à l'iodure de méthylmagnésium la méthyl-1 anthrone-10 en suspension dans l'éther, par petites portions et en redroidissant le milieu réactionnel; celui-ci se colore en rouge, puis jaune-vert. On chauffe 1 h au reflux de l'éther, distille ensuite le solvant; le résidu est maintenu une heure au bain-marie afin d'éliminer une molécule d'eau du produit d'addition. Après extraction habituelle, l'huile jaune clair est mise en solution dans CCl_4 et chromatographiée sur Al_2O_3. On obtient, par cristallisation dans l'alcool, 1,65 g de diméthyl-1,10 anthracène jaune clair F : 88-89° (Rdt : 60 %).

Les échantillons de diméthyl-1,10 anthracène et de diméthyl-1,(9 ou 10) anthracène précédemment obtenus ont des spectres infrarouges identiques. Le point de fusion du mélange n'est pas abaissé.

Le diméthyl-1,(9 ou 10) anthracène possède donc la structure -1,10. Il en est de même pour le méthyl-1 bromo (9 ou 10) anthracène (4_b) (73).

Méthyl-1 chloro-(9 ou 10) anthracène

La chloration du méthyl-1 anthracène a été assurée grâce à la technique de J.C. WARE (62) et D.C. NONHEBEL (63), avec le chlorure cuivrique anhydre.

méthyl-1 anthracène	1,92 g (0,01 mole)
$CuCl_2$	2,72 g
CCl_4	50 ml

Après mélange des réactifs, on chauffe au reflux du solvant. HCl se dégage et au bout d'une heure, le chlorure cuivreux (gris clair) commence à précipiter. Maintenir l'ébullition 4 h. Après essorage du minéral, chromatographier directement sur alumine. Une cristallisation dans le méthanol permet d'isoler 1,77 g F : 67-68° jaune serin (Rdt : 78 %).

Analyse :

$C_{15}H_{11}Cl$ -	calculé %	C 79,47;	H 4,86;	Cl 15,67
	trouvé %	C 79,06;	H 4,95;	Cl 15,63

L'oxydation chromique conduit à la méthyl-1 anthraquinone.

Afin de préciser la position du chlore, nous avons transformé le méthyl-1 chloro-(9 ou 10) anthracène en nitrile et comparé celui-ci au nitrile obtenu à partir du méthyl-1 bromo-10 anthracène (4_b).

Méthyl-1 cyano-10 anthracène (4_f)

méthyl-1 bromo-10 anthracène	0,48 g
CuCN	0,24 g
pyridine	1,3 ml

Chauffer le mélange 6 h à 225-230°; distiller la pyridine, puis, au vide primaire, le nitrile (le piéger car il est sublimable). Reprendre le distillat dans CCl_4 et chromatographier sur alumine. Une cristallisation dans le mélange pentane-éther conduit à 0,30 g (Rdt : 80 %) de méthyl-1 cyano-10 anthracène F : 128° (refond à 135°), jaune, à reflets verts, parce qu'il est très fluorescent.

Analyse :

$C_{16}H_{11}N$	- calculé %	C 88,48; H 5,07; N 6,45
	trouvé %	C 87,91; H 5,31; N 6,59

Méthyl-1 cyano-(9 ou 10) anthracène

méthyl-1 chloro-(9 ou 10 anthracène)	2,26 g (0,01 mole)
CuCN	1,34 g
pyridine	6 ml

La même technique conduit à 1,30 g (Rdt : 60 %) d'aiguilles jaunes à reflets verts F : 128° (refond à 135°). Ce composé a été identifié au précédent par l'épreuve du point de fusion du mélange et par spectrographie infrarouge.

On en conclut que le méthyl-1 chloro-(9 ou 10) anthracène F : 67-68° est le méthyl-1 chloro-10 anthracène.

E - PREPARATION DU DIMETHYL-1,9 ANTHRACENE

Tous les composés précédents étant de structure -1,10, nous avons préparé le diméthyl-1,9 anthracène dans le dessein :

1 - de confirmer la structure du diméthyl-1,10 anthracène (4_d),

2 - de comparer son spectre d'absorption ultraviolette à celui du précédent,

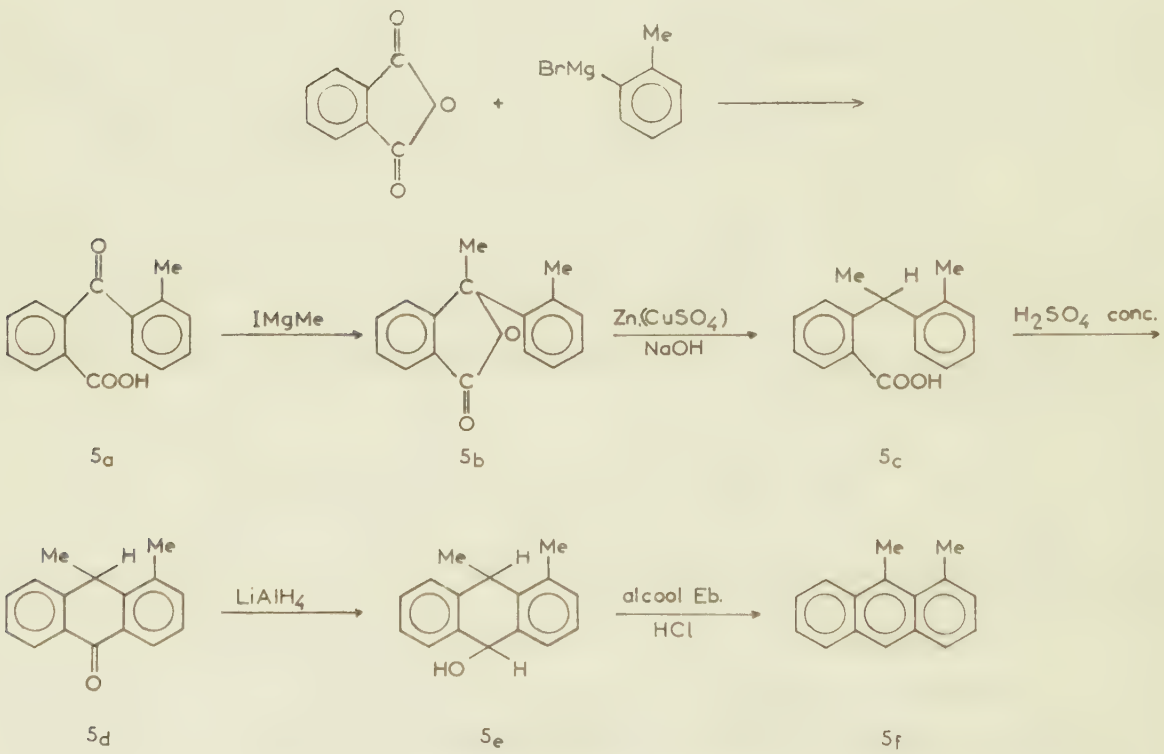
3 - de comparer également son aptitude à se polymériser à celle de son isomère (4_d).

Notons que ce composé a été cité plusieurs fois par erreur dans la littérature (74) (75) en référence à un mémoire de R.N. JONES (8) ; il s'agissait du diméthylène-1,9 anthracène ou "acéanthrène".

La méthode qui a permis à M. BENTOV et E.D. BERGMANN (76) d'obtenir le fluoro-1 méthyl-9 anthracène a été appliquée à la synthèse du diméthyl-1,9 anthracène.

BENTOV et BERGMANN ont fait réagir l'anhydride fluoro-3 phtalique sur le benzène en présence de $AlCl_3$ pour obtenir l'acide benzoyl-2 fluoro-3 benzoïque. L'action de $IMgCH_3$ en excès sur cet acide cétonique conduit à l'olide de l'acide alcool correspondant ou acide (α hydroxy α méthylbenzyl)-2 fluoro-3 benzoïque. Une réduction, suivie d'une cyclisation permettent de passer à la fluoro-1 méthyl-9 anthrone-10 qui, réduite à son tour, donne naissance au fluoro-1 méthyl-9 anthracène.

Les diverses étapes de la préparation du diméthyl-1,9 anthracène inspirée de la méthode précédente, sont schématisées dans la figure 23.



Synthèse du diméthyl-1,9 anthracène

fig. 23

Acide (ortho méthyl benzoyl)-2 benzoïque (5_a)

Il a été préparé selon la méthode de R. SCHOLL et J. DONAT (68).

orthobromotoluène	20	g	(0,117 mole)
Mg	2,85	g	(0,117 at. g)
éther anhydre	45	ml	
anhydride phtalique pulvérisé	15,5	g	(0,105 mole)
benzène anhydre déthiophéné	75	g	
éther anhydre	25	g	

Ajouter l'organomagnésien préparé à partir des quantités indiquées à la suspension d'anhydride phtalique dans le mélange éther-benzène maintenu à 0°. L'addition dure 20 mn. Laisser revenir à la température ordinaire, chauffer 15 mn à ébullition. Après refroidissement, hydrolyser (glace + 15 ml HCl conc.), entraîner à la vapeur. Le résidu huileux décanté est traité successivement par NaOH à 2 % et HCl pour obtenir une huile jaunâtre purifiée par cristallisation dans l'acide acétique à 30 %; on isole 17 g de composé (5_a) F : 130-131° blanc (Rdt : 68 %).

Olide de l'acide (méthyl-2 α hydroxy α méthyl benzyl)-2 benzoïque (5_b)

acide (o. méthylbenzoyl)-2 benzoïque	16	g	(0,066 mole)
benzène anhydre	780	ml	
CH_3I	20,8	g	(0,146 mole)
Mg	3,58	g	
éther	65	ml	

Addition à froid de la solution benzénique d'acide au magnésien ; une coloration noire apparaît, qui devient verte, enfin jaunâtre. Chauffer 4 h au reflux du benzène et laisser au repos une nuit. Hydrolyser avec HCl"N". La solution benzénique est lavée avec Na_2CO_3, à l'hyposulfite, à l'eau et séchée sur Na_2SO_4. Après évaporation du solvant, l'huile brune est cristallisée dans le méthanol; on recueille 6,35 g F : 97-99° (Rdt : 40 %).

Le spectre infrarouge d'un échantillon dans le nujol montre une bande vers 1770 cm^{-1}. M. BENTOV et E.D. BERGMANN (76) signalent également pour l'olide de l'acide (α hydroxy α méthylbenzyl)-2 fluoro-3 benzoïque, une bande située à la même fréquence.

Analyse :

$C_{16}H_{14}O_2$ - calculé % C 80,67; H 5,88; O 13,44
trouvé % C 80,75; H 5,83; O 13,75

Acide (méthyl-2 α méthylbenzyl)-2 benzoïque (5_c)

olide (5_b)		5,70 g
alcool		200 ml
NaOH 55 %		20 ml
Zn activé au $CuSO_4$	Zn	39,5 g
	$CuSO_4$	0,22 g
	H_2O	8 ml
NaOH 55 %		80 ml

On dissout l'olide dans l'alcool, puis ajoute 20 ml de NaOH à 55 % et chauffe à reflux pendant 20 h. La solution est diluée avec 200 ml d'eau, puis on chasse l'alcool. Au résidu, ajouter la poudre de zinc activé et le reste de la soude; chauffer à reflux pendant 20 h. Après refroidissement, on acidifie au mélange glace + HCl. Le précipité blanc obtenu est lavé à l'eau et recristallisé dans l'alcool éthylique. On obtient 5,40 g, F : 152-154° (Rdt : 94 %).

Analyse :

$C_{16}H_{16}O_2$ - calculé % C 80,00; H 6,66; O 13,33
trouvé % C 79,83; H 6,88; O 13,48

Diméthyl-1,9 anthrone-10 (5_d)

acide précédent (5_c)	2,42 g
H_2SO_4 conc.	40 ml

La solution de l'acide (5_c) dans l'acide sulfurique est agitée 1 h à température ambiante, puis versée dans la glace. L'huile brune est extraite au benzène, lavée dans une solution de Na_2CO_3, séchée. L'évaporation du solvant laisse apparaître une huile jaune clair qui cristallise à la longue. Par cristallisation dans le méthanol, on isole 1,53 g de cristaux blancs F : 82° (Rdt 70 %).

Le spectre ultraviolet de ce produit correspond à celui de l'anthrone.

Analyse :

$C_{16}H_{14}O$ - calculé % C 86,48; H 6,30; O 7,20
trouvé % C 86,36; H 6,52; O 7,32

Diméthyl-1,9 dihydro-9,10 anthranol-10 (5_e)

La diméthyl-1,9 anthrone ne se laisse pas réduire par le procédé de M. BENTOV et E.D. BERGMANN (Zn + NaOH dans le toluène) (76). Nous l'avons transformée en anthranol par l'hydrure de lithium aluminium.

diméthyl-1,9 anthrone-10	1,53 g
éther	25 ml
$LiAlH_4$	0,30 g
éther	7,5 ml

Verser goutte à goutte la solution d'anthrone (5_d) dans la suspension d'hydrure en agitant (environ 10 mn). Chauffer au reflux du solvant 20 mn. Après traitement habituel, on recueille 1,5 g d'un produit blanc F : 137° (Rdt : 98 %).

Le spectre infrarouge montre la présence d'un hydroxyle et le spectre ultraviolet témoigne d'une structure dihydroanthracénique.

Diméthyl-1,9 anthracène (5_f)

Le diméthyl-1,9 dihydro-9,10 anthranol-10 (1,5 g) est dissous dans l'alcool à ébullition. On ajoute 7 à 8 gouttes de HCl concentré et continue l'ébullition pendant environ 5 mn. Après filtration et refroidissement il vient 1,13 g (Rdt : 82 %) de produit jaune clair, F : 91-92°. Après chromatographie sur alumine dans le pentane et cristallisation dans l'éthanol, on isole des cristaux jaune pâle, F : 95° (Rdt : 68 %).

Analyse :

$C_{16}H_{14}$ -	calculé %	C 93,20; H 6,79
	trouvé %	C 93,13; H 6,96

- Comparaison des deux nouveaux diméthyl anthracènes :

1 - Le point de fusion du diméthyl-1,10 anthracène (4_d) est 88-89°; celui de son isomère -1,9 (5_f), 95°; le mélange fond vers 55°.

2 - Leurs spectres infrarouges entre 900 et 650 cm^{-1} sont nettement différents. Chacun présente des bandes fortes, absentes dans celui de l'autre isomère. On note, en particulier, une absorption à 785 cm^{-1} (environ) pour le composé (4_d) et à 895 et 740 cm^{-1} (environ) pour son isomère (5_f).

(Les spectres ont été enregistrés en pastilles de KBr à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 237).

3 - Les spectres d'absorption ultraviolette seront comparés dans le chapitre II.

II - CONSIDERATIONS GENERALES

1°/ TABLEAU DES PRINCIPAUX RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les principaux résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau X. Il contient les données concernant les meilleures préparations de dix parmi les dérivés disubstitués -1,10 étudiés ; les diméthylanthracènes sont exclus en raison de la complexité de leur synthèse.

2°/ DISCUSSION SUR L'HALOGENATION DES DERIVES SUBSTITUES EN 1.

Les réactifs que nous avons utilisés pour fixer un halogène en position méso sur un dérivé 1-substitué de l'anthracène sont les halogènes Cl_2 et Br_2 et les dérivés halogénés suivants : $CuCl_2$, PBr_5, PCl_5.

Composé	F	Produit de départ	Réactif	Solvant	Durée de réaction	Rendement
Chloro-1 bromo-10 A.	149°	Chloro-1 A.	PBr_5	benzène t° ord.		50 %
Chloro-1 chloro-10 A.	128°	Chloro-1 A.	$CuCl_2$	CCl_4 t° Eb.	30 h	63 %
Chloro-1 cyano-10 A.	174°	Chloro-1 bromo-10 A.	CuCN	pyridine	3 h	≈ 10 %
Chloro-1 méthyl-10 A.	76°	Chloro-1 bromo-10 A.	BuLi + ICH_3	éth-benz.	1 h	≈ 15 %
Cyano-1 bromo-10 A.	167-168°	Cyano-1 A.	PBr_5	benzène t° Eb.	3 h	65 %
Cyano-1 chloro-10 A.	168-169°	Cyano-1 A.	PCl_5	o. dichl. benzène t° Eb.	3 h	35 %
Cyano-1 cyano-10 A.	246-248°	Cyano-1 bromo-10 A.	CuCN	pyridine	24 h	70 %
Méthyl-1 bromo-10 A.	75°	Méthyl-1 A.	PBr_5	benzène t° ord.	20 mn	70 %
Méthyl-1 chloro-10 A.	68°	Méthyl-1 A.	$CuCl_2$	CCl_4 t° Eb.	4 h	78 %
Méthyl-1 cyano-10 A.	128° 135°	Méthyl-1 bromo-10 Méthyl-1 chloro-10	CuCN	pyridine	6 h 6 h	80 % 60 %

Tableau X

A = anthracène

a) $CuCl_2$ s'est révélé un excellent réactif. D.C. NONHEBEL (63) invoque, pour expliquer l'action d'un halogénure cuivrique sur l'anthracène, la décomposition homolytique d'un complexe π formé entre l'halogénure de cuivre et le carbure aromatique. Ceci reviendrait à envisager que l'halogène se fixe sur le sommet de plus grand indice de valence libre.

Nos essais ont porté sur les chloro-1 et méthyl-1 anthracènes. Les dérivés 10-substitués ont été exclusivement isolés avec de bons rendements. Les deux réactions ont été effectuées dans le même solvant; le dichloro-1,10 anthracène se forme en 30 h (Rdt : 63 %), alors que la réaction de $CuCl_2$ sur le méthyl-1 anthracène est achevée en 4 h (Rdt : 78 %). Dans les mêmes conditions, le chloro-9 anthracène est préparé en 18 à 24 h avec un rendement de 75 à 80 %. $CuCl_2$ ne réagit pas sur le cyano-1 anthracène dans le chlorobenzène.

Le groupe CH_3, donneur d'électrons, favorise la fixation du chlore sur le sommet 10. L'atome de chlore en position 1 oriente aussi la substitution sur le même sommet, mais avec désactivation. Quant au groupe CN, il est tellement désactivant que, même dans un solvant à point d'ébullition plus élevé, comme le chlorobenzène, le cyano-1 anthracène ne réagit pas.

b) Les halogènes, ainsi que les halogénures de phosphore agissent par addition suivie d'une élimination. En effet, il se forme un précipité blanc d'addition au début des réactions; isolé ou non, ce dérivé se décompose par dilution et chauffage. Notons que dans l'action de PCl_5 sur le cyano-1 anthracène, la température était trop élevée pour que nous ayons pu mettre un dérivé d'addition en évidence : nous ne nous prononcerons pas sur le mécanisme de cette réaction qui doit être complexe comme en témoigne une étude récente sur la chloration des hydrocarbures (77).

Toutes les expériences nous ayant conduit au dérivé disubstitué-1,10, comment expliquer cette substitution sélective, que le substitutant en position 1 soit donneur ou accepteur d'électrons ?

Plusieurs auteurs se sont intéressés au mécanisme de l'élimination en série dihydroanthracénique parmi lesquels nous citerons E.D. BERGMANN et A. WEIZMANN (78), G.M. BADGER (79) et A.H. BECKETT et J. WALKER (80).

G.M. BADGER remarque que le sommet 10 est le quatrième carbone par rapport à celui portant le substituant Σ en position 1 et le sommet 9 le troisième carbone, si bien qu'ils ressemblent respectivement aux positions para et méta dans le benzène (figure 24). Or, dans tous les exemples examinés par l'auteur, le substituant restant semble attaché à l'atome de carbone qui, dans le composé non substitué, possède la plus grande "charge électronique".

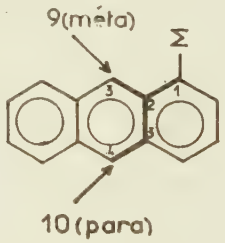


fig.24

Donc, toujours d'après BADGER, si Σ est activant, on doit s'attendre à une substitution en 10; si Σ est désactivant, on doit s'attendre à une substitution en 9.

Et du fait que le chloro-1 anthracène donne le chloro-1 bromo-10 anthracène par action du brome et qu'en outre, il subit en 10 l'attaque dans la réaction de FRIEDEL et CRAFTS, il conclut que l'atome de chlore en 1 est activant, ou si l'on veut, que l'effet + M l'emporte sur l'effet -I.

Ce qui est vrai, sans doute, dans le cas du chlore, ne l'est plus dans le cas du CN. En effet, nous avons obtenu le cyano-1 bromo-10 anthracène avec un rendement de 65 % par action de PBr_5 sur le cyano-1 anthracène. Or, le CN est le plus désactivant des substituants considérés (-I, -M) et devrait, d'après BADGER, orienter la substitution en 9.

Sans entrer dans le détail d'une étude approfondie, nous suggérons qu'il faut également tenir compte de l'effet stérique et de l'effet de champ : l'approche du sommet 9 est moins aisée que celle du sommet opposé.

Des études diverses ont souligné l'importance des conformations quasi équatoriales (e') et quasi axiales (a') des substituants dans les dérivés des dihydro-9,10 anthracènes (80).

Dans tous les cas de bromation, nous avons aperçu un dérivé d'addition à 0° ou à température ordinaire, que nous avons éventuellement isolé (cf. paragraphe I, 1°, 2° et 4°). L'addition du brome, par exemple se fera de telle sorte que l'atome de brome fixé en 9 soit en position a' à cause de l'encombrement de Σ (voir figure 25). Le deuxième atome de brome prendra la conformation (e' ou a') favorable à la plus grande stabilité du dérivé d'addition.

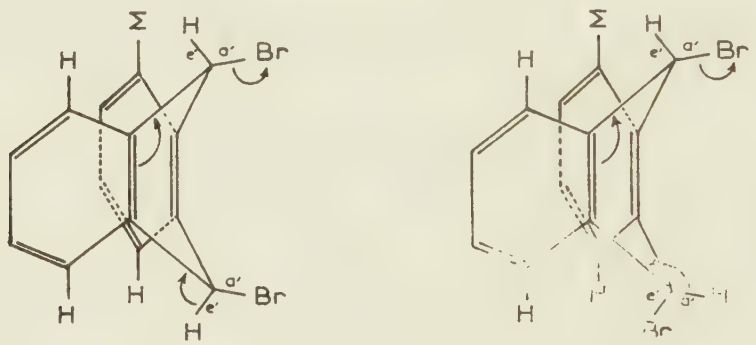


fig.25

Quelle que soit cette dernière, c'est le brome en 9 qui, par effet stérique ou effet de champ, doit s'éliminer préférentiellement ainsi que l'hydrogène en 10 sous forme de proton.

Le pentabromure de phosphore conduit à de meilleurs rendements que le brome et permet d'opérer à température ordinaire plutôt qu'à 0°. PBr_5 est donc un réactif d'halogénation beaucoup plus doux, ce qui diminue les risques de réactions secondaires comme la polyhalogénation.

En résumé

L'halogénation des dérivés de l'anthracène substitués en 1 nous a toujours conduit aux dérivés disubstitués en -1,10.

a) La chloration par $CuCl_2$ (substitution) fait apparaître que le sommet 10 est le plus réactif des deux sommets méso.

b) Les quelques résultats obtenus dans la bromation (addition suivie d'élimination) mettent en évidence l'importance de l'effet stérique et de l'effet de champ; ces derniers permettent de rendre compte, dans une certaine mesure, de l'isolement exclusif du dérivé disubstitué -1,10.

3° / *RELATION ENTRE LE POINT DE FUSION ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS.*

Cette étude concerne la variation du point de fusion dans des séries de composés présentant approximativement la même symétrie. Nous nous limiterons aux substituants examinés jusqu'ici : CN, Me et X (désignant Cl ou Br) placés en position -1, -9, et -1,10.

1 - Le tableau XI montre les points de fusion de trois dérivés de l'anthracène substitués en position 1. Le point de fusion augmente lorsqu'on passe du Cl au Me (5°) et du Me au CN (60°). L'augmentation est aussi de 60° du Cl au CN. Le diagramme triangulaire traduit schématiquement ces variations.

2 - Le diagramme triangulaire (tableau XII) correspondant aux dérivés 9-substitués est assez semblable à celui des dérivés précédents.

On peut conclure que les dérivés halogénés et méthylés ont un point de fusion voisin. En revanche, il augmente de 60° à 100° quand on passe de l'un d'eux aux nitriles.

3 - Les tableaux XIII à XVII illustrent les variations de point de fusion dans les dérivés disubstitués -1,10 de l'anthracène; les comparaisons ont été faites entre des composés différant, soit par la nature du substituant en 10, soit par celle du substituant en position 1.

Il ressort de ces diagrammes que le point de fusion augmente de 20 à 80° lorsqu'on transforme un dérivé halogéné en nitrile, et de 50 à 110° lorsqu'on passe d'un dérivé méthylé à un nitrile. Le passage d'un dérivé halogéné au dérivé méthylé s'accompagne, en général, d'une diminution de F de 40 à 75° sauf dans un cas où l'augmentation est de 10°.

Malgré leur caractère très approximatif, ces relations peuvent être utiles au chimiste organicien pour prévoir le domaine de fusion d'un composé nouveau.

	F
chloro-1 anthracène	81-82°
méthyl-1 anthracène	85-86°
cyano-1 anthracène	143-144°

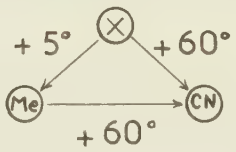


Tableau XI

	F
bromo-9 anthracène	101-102°
chloro-9 anthracène	104-106°
méthyl-9 anthracène	79-80°
cyano-9 anthracène	177-178°

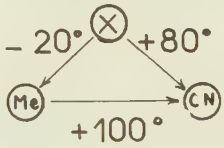


Tableau XII

	F
chloro-1 bromo-10 anthracène	149°
chloro-1 chloro-10 anthracène	128°
chloro-1 méthyl-10 anthracène	75°
chloro-1 cyano-10 anthracène	174°

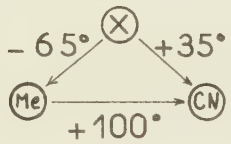


Tableau XIII

	F
cyano-1 bromo-10 anthracène	168°
cyano-1 chloro-10 anthracène	170°
cyano-1 cyano-10 anthracène	247°

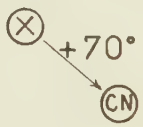


Tableau XIV

	F
méthyl-1 bromo-10 anthracène	75°
méthyl-1 méthyl-10 anthracène	88-89°
méthyl-1 cyano-10 anthracène	≃ 130°

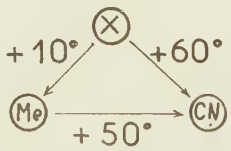


Tableau XV

	F
bromo-10 chloro-1 anthracène	149°
bromo-10 méthyl-1 anthracène	75°
bromo-10 cyano-1 anthracène	168°

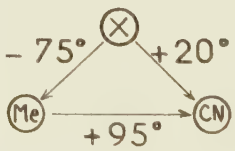


Tableau XVI

	F
cyano-10 chloro-1 anthracène	174°
cyano-10 méthyl-1 anthracène	≃ 130°
cyano-10 cyano-1 anthracène	247°

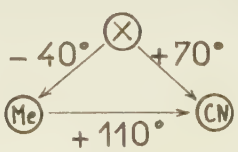


Tableau XVII

Par exemple, si l'on préparait le cyano-1 méthyl-10 anthracène à partir du chloro-1 méthyl-10 anthracène F : 75°, on devrait s'attendre, pour ce composé nouveau, à trouver un point de fusion compris entre 105 et 150°.

∴

Chapitre II

Etude spectrale dans l'ultraviolet : influence de la nature et de la position des substituants

I - TRAVAUX ANTERIEURS

Nous résumerons tout d'abord les principales données concernant les spectres d'absorption de l'anthracène et de ses dérivés qui seront utiles à notre exposé.

Le benzène et les carbures aromatiques polynucléaires ont des spectres d'absorption caractéristiques. L'anthracène présente, comme le montre la figure 1 (voir Généralités) deux régions d'absorption vers 2500 et 3700 Å, où huit bandes peuvent être distinguées; elles ont été désignées de A à H par R.N. JONES (I). Les bandes A et B constituent le groupe I et les bandes C à H le groupe II.

La plupart des substituants produisent un décalage du spectre vers les grandes longueurs d'onde, affectant, en général, plus fortement la région II; cette différence est surtout marquée dans le cas des substituants à fort effet électronique tels que CN, CHO, $COCH_3$, comme le montrent les exemples du tableau XVIII, où le déplacement $\Delta\lambda$ est donné pour les bandes B et H.

Ces mêmes substituants, lorsqu'ils sont placés en position 2 provoquent un déplacement plus intense sur le groupe I que s'ils se trouvent en position 9 ou 1; c'est le cas, par exemple, des cyano et des acétyl anthracènes (tableau XIX et cf. tableau XVIII pour $\Delta\lambda$(B) du cyano-9 anthracène.

	$\Delta\lambda$(B) Å	$\Delta\lambda$(H) Å
cyano-9 anthracène	35	230
méthylal-9 anthracène	80	250

Tableau XVIII

Il semble donc normal, d'après JONES, d'associer en première approximation aux bandes du groupe II, une polarisation dans la direction 9-10, représentée par les formules ioniques classiques (figure 26) dominant à l'état excité (formules a, b, c) alors que le moment électrique perpendiculaire serait relié à la polarisation représentée par les formules telles que d, e, responsable du plus grand déplacement de la région (I).

	$\Delta\lambda$ (B) Å
cyano-1 anthracène	25
cyano-2 anthracène	125
acétyl-1 anthracène	15
acétyl-2 anthracène	165

Tableau XIX

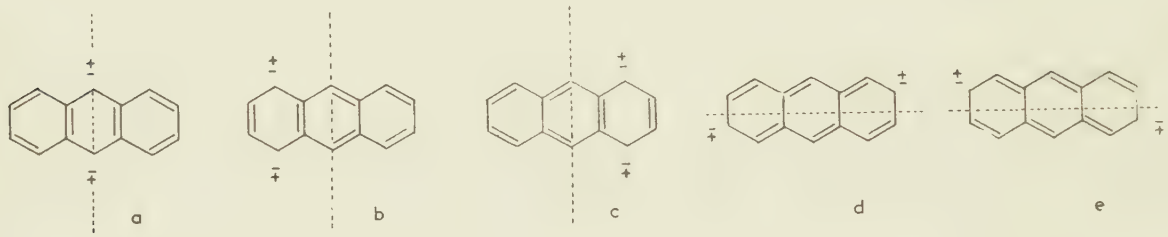


fig. 26

Nous envisagerons surtout l'étude des spectres d'absorption ultraviolette comme une source de renseignements sur la structure des dérivés anthracéniques.

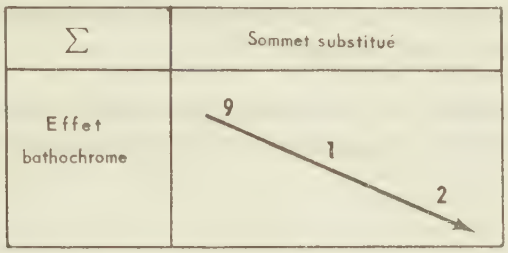
1° - Ils permettent d'identifier le noyau anthracénique. Celui-ci disparaît lorsque les sommets 9 et 10 sont saturés et l'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'onde ; le spectre du dihydro-9,10 anthracène, par exemple, est semblable à celui de l'orthoxylène (figure 27).

Les photopolymères présentent un spectre de ce type qui nous a permis de vérifier la structure du photopolymère du vinyl-9 anthracène (figure 5).

dihydro-9,10 anthracène orthoxylène

fig. 27

2° - a) L'effet bathochrome d'un substituant Σ sur la bande H varie selon la position de Σ ; l'intensité de cet effet décroît dans l'ordre schématisé ci-dessous :



M. MARTYNOFF (59) signale le phénomène contraire dans l'étude des acétyl-anthracènes où, comme nous l'avons déjà vu, l'encombrement stérique des H en péri dans le cas de l'isomère mésosubstitué, diminue la conjugaison du : O=C-CH_3 avec le noyau.

b) Melle E. LAFITTE et R. LALANDE (81) ont étudié une série de dérivés mésodisubstitués de l'anthracène et ils ont remarqué que l'effet bathochrome dans ces composés était nettement supérieur à celui que l'on observe dans les dérivés mono-mésosubstitués.

Nous verrons que ces conclusions ne sont pas toujours vérifiées; mais, dans de nombreux cas, elles permettent de distinguer de manière simple la mono de la di-substitution (voir figure 28).

c) Enfin, plusieurs auteurs, E. CLAR et Ch. MARSCHALK (66) et A.S. CHERKASOV (75) ont noté que le décalage bathochrome des spectres des dérivés polysubstitués de l'anthracène obéissait assez bien à une loi d'additivité, sauf dans le cas d'interférence stérique entre les substituants.

II - TRAVAUX PERSONNELS

A - DERIVES MONOSUBSTITUES EN 9, 1 ET 2

Dans le tableau XX sont rassemblés quelques résultats concernant les trois isomères (en position 9, 1 et 2) des cyano-, chloro- et méthyl- anthracènes.

Les déplacements bathochromes de la bande B sont du même ordre de grandeur pour les 3 isomères dans le cas des chloro- et méthyl- anthracènes; seul le cyano-2 anthracène présente un décalage de 125 Å, très supérieur à celui de ses isomères, car les interactions électroniques entre le noyau et le groupe CN dans les nitriles anthracéniques sont fortes, comme nous l'avons signalé.

Le même tableau présente l'avantage de grouper des exemples illustrant les différences de décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande H, pour un même substituant situé en 9, 1 ou 2,dont nous avons parlé plus haut (page 89). Ce décalage est en rapport avec l'indice de valence libre sur les mêmes sommets (82) donc avec la conjugaison du substituant avec le noyau (83).

Il est très intense pour le CN, beaucoup plus faible pour le Cl et encore inférieur pour le CH_3, ce qui est en rapport avec les possibilités de résonance entre les substituants et le noyau.

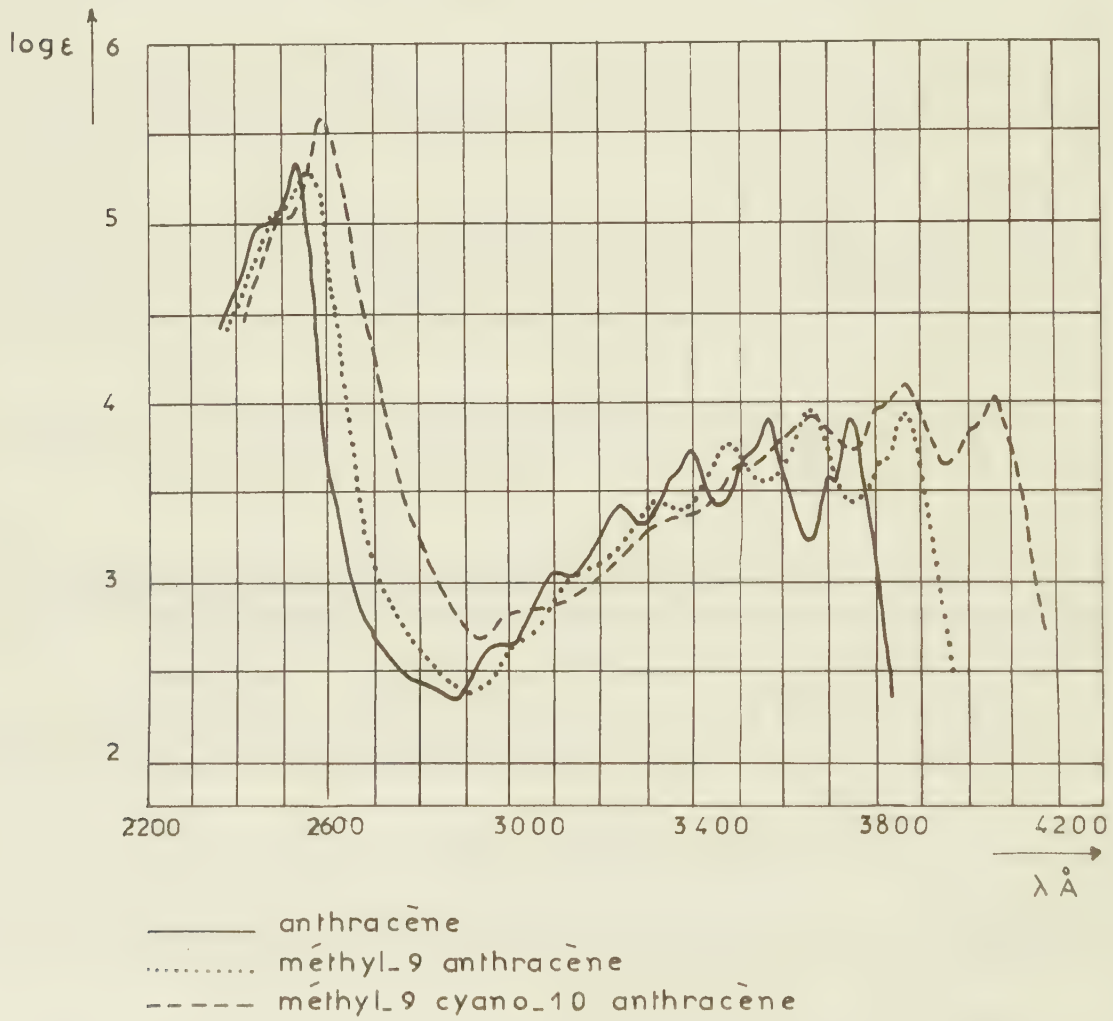


fig.28

Signalons que D. PETERS (84) a trouvé une bonne correspondance entre le décalage expérimental de la bande H des trois méthyl-anthracènes et le décalage calculé par la méthode des orbitales moléculaires, en ne tenant compte que de l'effet d'hyperconjugaison des groupes méthyle.

Toutefois, l'ordre des décalages est perturbé lorsque le substituant en méso ne peut se placer dans le plan du cycle à cause de la gêne stérique due aux H en péri.

C'est le cas pour le vinyl-9 anthracène dont la conjugaison est diminuée. Le tableau XXI montre que l'isomère en 1 est plus conjugé que le 9, lequel est plus conjugé que l'isomère en 2. Les spectres des acétyl-anthracènes ont été examinés à l'occasion de la polymérisation de ces dérivés (cf. 1ère partie, chapitre III). L'encombrement stérique abaisse nettement la longueur d'onde de la bande H dans l'isomère mésosubstitué

	λ (B) Å	Δ λ (B)	Solvant	λ (H) Å	Δ λ (H)
cyano-9 anthracène	2570	35	cyclohexane	3990	230
cyano-1 anthracène	2560	25	"	3960	200
cyano-2 anthracène	2660	125	"	3910	150
chloro-9 anthracène	2565	30	cyclohexane	3890	130
chloro-1 anthracène	2550	15	"	3845	85
chloro-2 anthracène	2565	30	"	3805	45
anthracène	2535	0	"	3760	0
+ méthyl-9 anthracène	2550	35	alcool	3860	110
• méthyl-1 anthracène	2535	20	"	3790	40
• méthyl-2 anthracène	2540	25	"	3770	20
anthracène	2515	0		3750	0

+ R.N. JONES (8) • A.S. CHERKASOV (75)

- Les longueurs d'onde sont données en Å; les spectres dans le cyclohexane sont effectués à des concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mole l^{-1} avec le spectrophotomètre électronique Jobin et Yvon.

Tableau XX

	λ (H) Å	Δ λ (H) Å	réf.
vinyl-9 anthracène	3880	130	16
vinyl-1 anthracène	3900	150	16
vinyl-2 anthracène	3830	80	16
anthracène	3750	0	8

Tableau XXI (solvant : alcool)

B - DERIVES MONOMESOSUBSTITUES

Si l'on considère un même sommet, l'effet bathochrome varie avec la nature du substituant, comme nous venons de le signaler. Cet aspect est mis en lumière sur le tableau XXII où sont portés les effets bathochromes pour la bande H dans divers dérivés monosubstitués en 9 de l'anthracène. Le décalage augmente du CH_3 au CN en passant par les halogènes.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature. En effet, parmi les dérivés substitués du benzène, les plus grands effets bathochromes sont observés dans le cas des groupes ayant la plus grande interaction électronique avec le noyau. L. DOUB et J. VANDENBELT

Composé	référence	λ (H) Å	Δ λ (H)
méthyl-9 anthracène		3870	110
chloro-9 anthracène		3890	130
bromo-9 anthracène		3900	140
iodo-9 anthracène	85	3930	170
cyano-9 anthracène		3990	230
anthracène		3760	0

Tableau XXII (solvant : cyclohexane)

(86) associent l'intensité de l'effet bathochrome à l'effet mésomère des substituants.

Il faut noter, toutefois, que dans le cas des halogènes, l'effet bathochrome va en sens inverse de l'effet mésomère, puisque c'est le spectre de l'iodo-9 anthracène qui est le plus décalé vers les grandes longueurs d'onde. Le même phénomène a été observé dans le cas du benzène et plusieurs auteurs l'attribuent non plus aux effets inductifs ou mésomère, mais à la polarisabilité de la liaison C - halogène qui suit l'ordre : I > Br > Cl > F (87).

C - DERIVES DISUBSTITUES 1,10

On pouvait prévoir que la région II serait la plus affectée dans le déplacement bathochrome provoqué par la disubstitution en -1,10 (comme l'indiquent les formules limites ioniques les plus probables (fig. 26 (a,c), la polarisation s'exerçant dans la direction 9,10). C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement; nous ne nous intéresserons ici qu'à cette région.

Le tableau XXIII indique la longueur d'onde de la bande H; l'effet bathochrome expérimental (par rapport à l'anthracène), l'effet bathochrome calculé par additivité, enfin l'écart à l'additivité

Les spectres des composés étudiés ont la même allure que ceux des dérivés disubstitués -9,10 et le décalage bathochrome est du même ordre, quoique un peu moins intense; aussi ne peut-on distinguer facilement par ce moyen les dérivés disubstitués -9,10 de leurs isomères en -1,10.

Une grande prudence s'impose également dans la distinction entre dérivés monosubstitués et disubstitués dont nous avons parlé plus haut (p. 89) ; en effet, un groupe CN provoque un décalage spectral plus grand (150 à 230 Å) que deux groupes CH_3 en -1,10 (130 Å) ou la somme d'un CH_3 en 1 et d'un Br en 10 (175 Å).

L'additivité des effets bathochromes est assez bonne, compte tenu des erreurs expérimentales qui sont relativement grandes dans cette région spectrale. Si l'on admet une erreur de 10 Å sur la détermination de la bande H, le calcul permet de prévoir pour les dérivés disubstitués une erreur maximale de 60 Å sur l'écart.

Le dicyano-1,10 anthracène se situe nettement en marge alors que son isomère -9,10 obéit assez bien à la règle; nous noterons toutefois, pour ce dernier, une tendance à une diminution du décalage bathochrome, due, sans doute, à l'abaissement mutuel de la conjugaison des groupes CN. Mais, une telle explication, qualitative, ne suffit pas à montrer pourquoi l'écart observé pour le dérivé disubstitué -1,10 est plus fort que pour son isomère -9,10. Ceci indique que la règle d'additivité est une approximation très grossière et que les écarts ne doivent pas être toujours attribués à l'effet stérique.

Néanmoins, l'additivité peut servir à prévoir, très approximativement, la

position de la bande de plus grande longueur d'onde d'un composé inconnu.

	référence	λ (H) Å	Δλ(H) expérimental	Δ λ (H) calculé	Ecart Δλ(exp.) - Δλ(calc.)
méthyl-1 méthyl-10 anthracène		3890	130	150	
méthyl-1 chloro-10 anthracène		3920	160	170	
méthyl-1 bromo-10 anthracène		3935	175	180	
méthyl-1 iodo-10 anthracène	73	3970	210	210	
méthyl-1 cyano-10 anthracène		4060	300	270	+ 30
chloro-1 méthyl-10 anthracène		3925	165	195	- 30
chloro-1 chloro-10 anthracène		3970	210	215	
chloro-1 bromo-10 anthracène		3985	225	225	
chloro-1 cyano-10 anthracène		4090	330	315	
cyano-1 chloro-10 anthracène		4105	345	330	
cyano-1 bromo-10 anthracène		4105	345	340	
cyano-1 cyano-10 anthracène		4080	320	430	- 110
méthyl-9 bromo-10 anthracène	81	4000	240	250	
méthyl-9 cyano-10 anthracène	81	4080	320	340	- 20
cyano-9 cyano-10 anthracène		4190	430	460	- 30

Tableau XXIII

D - EFFET PERI DANS LE DIMETHYL-1,9 ANTHRACENE

Nous avons examiné jusqu'ici des composés où les substituants n'interféraient pas. Or, l'effet stérique comme l'ont montré en particulier E. CLAR et Ch. MARSCHALK (66) et A.S. CHERKASOV (75) perturbe la règle d'additivité. On observe, dans certains cas, une exaltation du décalage bathochrome, appelée "effet péri", lorsque deux substituants au moins sont situés en péri l'un par rapport à l'autre. On pouvait se demander si le spectre du diméthyl-1,9 anthracène n'allait pas présenter le même phénomène.

Nous étudierons successivement pour ce dernier composé :

a) le décalage bathochrome,

b) la forme des bandes.

a) Le décalage bathochrome.

CLAR et MARSCHALK ont examiné des dérivés chlorés. Le tableau XXIV montre l'ampleur de l'écart à l'additivité qui est d'environ 55 à 60 Å (dans ce cas l'erreur maximale est de 30 Å). Mais, pour le diméthyl-1,9 anthracène, si l'on compare le décalage mesuré au décalage calculé (tableau XXIV), l'écart est en deça des limites d'erreur et ne permet pas de conclure.

Composé	λ (H) Å	$\Delta\lambda$ (H) exp.	$\Delta\lambda$ (H)calc.	Ecart
anthracène	3745			
trichloro-1,5,9 anthracène	4080	335	270	55
tétrachloro-1,5,9,10 anthracène	4270	525	410	115
diméthyl-1,9 anthracène	3910	165	150	15

Tableau XXIV solvant : alcool

Il est préférable de comparer directement le spectre du diméthyl-1,10 anthracène à ceux du diméthyl-1,9 anthracène et de l'acéanthrène (diméthylène-1,9 anthracène). Ce dernier a été étudié par R.N. JONES (8). Les décalages de 30 Å et 70 Å par rapport au premier composé (voir tableau XXV) sont alors en dehors des erreurs expérimentales (20 Å au maximum). Le diméthyl-1,9 anthracène présente donc un effet péri.

	λ (H) Å	$\Delta\lambda$ (H) exp. Å	Ecart
acéanthrène	3950	195	70
diméthyl-1,9 anthracène	3910	155	30
diméthyl-1,10 anthracène	3880	125	

Tableau XXV (solvant : alcool)

Or, ces deux dernières molécules sont soumises à une certaine tension. En effet, l'acéanthrène ressemble à l'acénaphtène pour lequel la longueur de liaison entre les deux CH_2 a été trouvée égale à 1,64 Å (88), ce qui représente un allongement important. Dans le cas du diméthyl-1,9 anthracène, en l'absence de données expérimentales sur la géométrie de la molécule, le calcul des distances interatomiques effectué en utilisant les rayons de VAN Der WAALS (89) montre une interférence théorique de 1,60 Å dans le cas où les groupes CH_3 sont considérés comme sphériques ; mais le modèle peut être construit car les deux groupes CH_3 s'imbriquent l'un dans l'autre et trouvent ainsi leur place sans provoquer de tension appréciable. Cependant, il ne faut pas négliger la répulsion électrostatique entre les atomes d'hydrogène. Dans le diméthyl-1,10 anthracène, l'absence de contrainte paraît évidente.

Il semble donc raisonnable de mettre en parallèle l'effet péri et la déformation moléculaire dans l'ordre : acéanthrène > diméthyl-1,9 anthracène.

Une étude a été réalisée par G. KALOPISSIS (90) en série naphtalénique. L'auteur trouve un rapport entre la tension moléculaire et le décalage bathochrome, dans l'ordre : diméthyl-1,8 naphtalène > acénaphtène. Les conclusions de cet auteur paraissent en contradiction avec les nôtres. En fait, il n'en est rien : ses raisonnements sont basés sur une interprétation erronée des spectres ultraviolets.

Il a considéré le massif correspondant à la transition longitudinale $^1L_b \longleftarrow {}^1A$, alors qu'il fallait s'adresser aux bandes associées à une polarisation transversale $^1L_a \longleftarrow {}^1A$ (91) dans le cas de substituants placés en 1 et 8. Nous avons examiné à nouveau les spectres publiés et déterminé assez approximativement les longueurs d'onde des bandes correspondant à cette transition. On trouve environ 3050 Å (acénaphtène) et 2920 Å (diméthyl-1,8 naphtalène). Les résultats sont alors conformes à ceux trouvés en série anthracénique, l'effet péri et l'effet bathochrome allant dans le sens : acénaphtène > diméthyl-1,8 naphtalène.

En conséquence, il semble qu'on puisse attribuer, dans le cas des molécules envisagées, l'effet péri à la déformation moléculaire.

Quant au diméthyl-1,8 naphtalène, une preuve de l'existence d'une certaine répulsion entre les groupes CH_3 est donnée par la détermination d'une énergie de tension de 7,6 Kcal.mole^{-1} à partir d'études cinétiques (92).

Toutefois, les variations observées ici sont faibles et nous incitent à conclure avec prudence.

b) La forme des bandes.

Nous n'avons pas tenu compte, jusqu'à présent, de la forme du spectre, mais uniquement de la fréquence des bandes. Or, la figure 29 montre que les bandes du diméthyl-1,9 anthracène (région II) sont plus larges et moins bien résolues que celles de l'isomère en -1,10. Cet élargissement des bandes, comme en d'autres cas (8), peut être raisonnablement attribué à une augmentation de la conjugaison des CH_3 avec le noyau anthracénique.

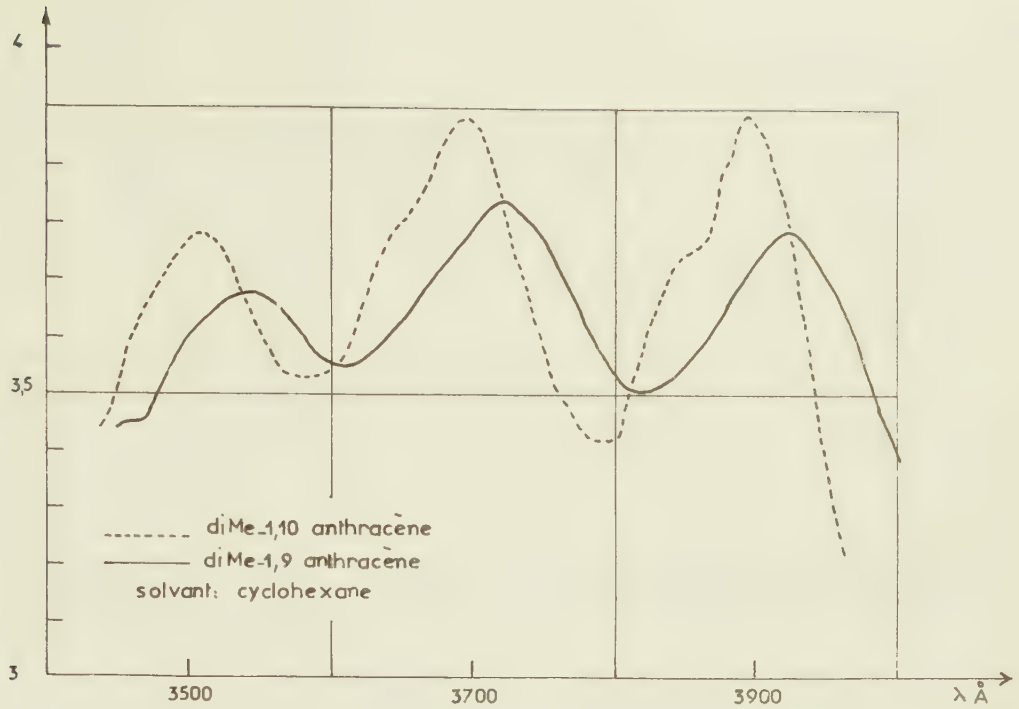


fig. 29

Dans l'exemple des dérivés chlorés CLAR et MARSCHALK observent le même phénomène. Ils émettent l'hypothèse d'une interpénétration des orbites électroniques (1,20 Å) des atomes de chlore, conservant la planéité à la molécule et concluent : "On peut admettre que cette compénétration des orbites électroniques produit une liaison entre les Cl, qui a, dans une certaine mesure, le caractère d'une double liaison..., ainsi l'effet péri implique un certain degré de conjugaison authentique avec la participation d'électrons π".

Il n'est donc pas interdit de penser que, malgré une déformation faible de la molécule de diméthyl-1,9 anthracène, la proximité de deux groupes CH_3 amène une certaine augmentation de conjugaison des substituants avec le noyau.

On pourrait, semble-t'il, étendre cette étude à d'autres substituants d'encombrement et de polarité variables.

∴

Chapitre III

Photopolymérisation comparée

I - PARTIE EXPERIMENTALE

Les douze dérivés disubstitués -1,10 et 1,9 de l'anthracène, dont la préparation a été décrite au chapitre I, ont été soumis à l'irradiation ultraviolette dans différentes conditions.

Nous avons rassemblé sous forme de tableaux les analyses des photoproduits et les résultats expérimentaux (points de fusion et rendements).

1°/ *ANALYSES.*

Tous les essais n'ont pas conduit à des photopolymères définis comme le montrent les tableaux d'analyses XXVI et XXVII. Aussi, les résultats sont-ils divisés en deux groupes : celui des monomères donnant des photopolymères (tableau XXVI) et celui des monomères conduisant à des photoproduits non définis (tableau XXVII); ces derniers sont tous des dérivés mono ou di-halogénés.

2°/ *RESULTATS EXPERIMENTAUX.*

Les points de fusion et les rendements sont donnés dans le tableau XXVIII. tous les essais signalés ont été effectués dans les conditions normales. La deuxième colonne relative aux photoproduits non définis, mentionne, à titre indicatif, le poids de monomère irradié et la quantité de photoproduit recueilli; dans la troisième colonne, nous avons indiqué les rendements en polymères.

Dans la partie 1 du tableau XXVIII, nous avons rappelé les résultats concernant quelques dérivés monomésosubstitués :

1 - Afin de permettre une comparaison de leurs points de décomposition avec ceux des dérivés disubstitués également substitués en méso.

2 - Pour faciliter l'étude des dérivés halogénés (voir II, B, 2°, p. 103 à 105).

ANALYSES DES PHOTOPOLYMERES

Photopolymères		C °/₀	H °/₀	N °/₀	Cl °/₀
diméthyl-1,10 anthracène $(C_{16}H_{14})_2$	calculé	93,20	6,80		
	trouvé	93,21	6,95		
diméthyl-1,9 anthracène $(C_{16}H_{14})_2$	calculé	93,20	6,80		
	trouvé	93,05	6,82		
méthyl-1 cyano-10 anthracène $(C_{16}H_{11}N)_2$	calculé	88,48	5,07	6,45	
	trouvé	88,38	5,13	6,57	
dicyano-1,10 anthracène $(C_{16}H_8N_2)_2$	calculé			12,28	
	trouvé			12,25	
méthyl-1 bromo-10 anthracène $(C_{15}H_{11}Br)_2$	calculé	66,42	4,06		
	trouvé	66,70	4,05		
méthyl-1 chloro-10 anthracène $(C_{15}H_{11}Cl)_2$	calculé	79,47	4,85		15,67
	trouvé	79,06 78,87	4,84 4,95		15,53 15,63
dichloro-1,10 anthracène $(C_{14}H_8Cl_2)_2$	calculé	68,02	3,24		28,74
	trouvé	67,70	3,31		27,95 28,00
chloro-1 méthyl-10 anthracène $(C_{15}H_{11}Cl)_2$	calculé				15,67
	trouvé				14,96 15,02

Tableau XXVI

REMARQUES.

a) Dérivés halogénés : Tous les dérivés disubstitués halogénés (sauf le cyano-1 bromo-10 anthracène) ont donné un photoproduit blanc après recristallisation.

- Le photopolymère du chloro-1 bromo-10 anthracène a déjà été préparé par O. FISCHER et H. ZIEGLER (52) dans les mêmes conditions que celui du bromo-9 anthracène. En exposant 3 à 4 jours au soleil le chloro-1 bromo-10 anthracène "dans un peu de benzène", les auteurs obtiennent, après recristallisation dans le benzène, des cristaux blancs $F \simeq 220°$.

L'analyse du carbone et de l'hydrogène est donnée.

- Le cyano-1 bromo-10 anthracène s'est comporté de façon nettement originale parmi les composés de cette série : quelle que soit la technique utilisée, au reflux du solvant, à basse température, en milieu inerte ou non, en faisant varier la nature du solvant (éther, acétone, alcool, acide acétique, mélange alcool-acétate d'éthyle) ou sans solvant, on n'a pu isoler de photoproduit cristallisé. Par ailleurs, après irradiation prolongée, le monomère ne peut être récupéré. Et, comme dans le cas du bromo-9 anthracène, on met en évidence HBr dans l'eau distillée de lavage du milieu réactionnel.

ANALYSES DES PHOTOPRODUITS NON DEFINIS

Les pourcentages ont été calculés à partir de la formule du dimère.

MONOMERES IRRADIES		C °/.	H °/.	N °/.	Cl °/.	Br °/.
cyano-1 chloro-10 A. $C_{15}H_8NCl$	calculé	75,79	3,37	5,89	14,95	
	trouvé	86,78	4,55	7,96		
cyano-1 A. $C_{15}H_9N$ (pour mémoire)	calculé	88,67	4,43	6,90		
chloro-1 cyano-10 A. $C_{15}H_8NCl$	calculé	75,79	3,37	5,89	14,95	
	trouvé	74,56	3,54	7,00	12,50	
chloro-1 bromo-10 A. $C_{14}H_8ClBr$	calculé				39,60	
	trouvé				37,35	

Tableau XXVII

A = anthracène

- Le photoproduit du cyano-1 chloro-10 anthracène est exempt de chlore. On caractérise HCl dans l'eau (distillée) de lavage du milieu réactionnel.

La décomposition thermique du photoproduit conduit principalement au cyano-1 anthracène (voir Généralités, I, 5°).

L'analyse ne correspond pourtant pas à celle du dimère du cyano-1 anthracène (tableau XXVII) mais s'en approche.

- D'une façon générale, nous avons mis en évidence, dans le milieu réactionnel, la présence de l'hydracide correspondant aux dérivés halogénés soumis à l'irradiation.

MONOMERES IRRADIES	F du dimère (°C)	RENDEMENT EN PHOTOPRODUIT		
		Ether 1 °/. 24 h		Eb.
		Photoproduits non définis		Photopolymères
		poids de monomère irradié	poids de photoproduit	
①				
bromo-9 anthracène	295°			40 %
chloro-9 anthracène	305°			55 %
cyano-9 anthracène	245°			50 %
méthyl-9 anthracène	325°			85 %
②				
cyano-1 bromo-10 anthracène				
cyano-1 chloro-10 anthracène		0,20 g	0,03 g	
dicyano-1,10 anthracène	245°			20 %
③				
chloro-1 bromo-10 anthracène		0,50 g	0,13 g	
dichloro-1,10 anthracène	305°			60 %
chloro-1 cyano-10 anthracène		0,20 g	0,17 g	
chloro-1 méthyl-10 anthracène	330°			70 %
④				
méthyl-1 bromo-10 anthracène	310°			40 %
méthyl-1 chloro-10 anthracène	315°			60 %
méthyl-1 cyano-10 anthracène	245°			80 %
diméthyl-1,10 anthracène	320°			85 %
⑤				
diméthyl-1,9 anthracène	325°			90 %

Tableau XXVIII

b) Cas particuliers : Pour plus de clarté, nous donnerons, en ce qui concerne les nitriles et les diméthylanthracènes, des détails expérimentaux supplémentaires au cours de l'interprétation des résultats.

II - INTERPRETATION DES RESULTATS

A - STABILITE DES PHOTOPOLYMERES

Comme nous l'avons dit dans la première partie, la stabilité des photopolymères est liée à la nature du substituant en méso. On pouvait prévoir que l'introduction d'un substituant en position 1 aurait un effet secondaire sur la stabilité. C'est ce que montre, très grossièrement, l'examen des points de décomposition instantanée (F) portés au tableau XXVIII.

B - ETUDE COMPAREE DES RENDEMENTS

1°/ GENERALITES.

La photopolymérisation des dérivés disubstitués dépend des mêmes facteurs que celle des dérivés monosubstitués (Deuxième Partie, Chapitre III). Il faut, cependant, noter les points particuliers suivants :

a) L'effet électronique se complique de l'influence réciproque des deux substituants. R. LALANDE et R. CALAS (4) ont déjà montré qualitativement, dans le cas des dérivés disubstitués en -9,10 que la dissymétrie de charge des sommets méso, paraissait en rapport direct avec l'aptitude à la polymérisation.

b) En revanche, on peut rendre l'effet stérique pratiquement constant si l'on compare des dérivés identiquement substitués en 10 : nous avons déjà admis que l'effet stérique des substituants considérés situés sur les noyaux latéraux était négligeable (exception : le diméthyl-1,9 anthracène, voir 4°, p. 108).

Les nombreux facteurs dont dépend la polymérisation comparée des dérivés disubstitués nous obligent, comme pour les dérivés monosubstitués, à considérer séparément différents groupes délimités ainsi :

- les dérivés halogénés, rassemblés selon le substituant en 1 ;
- quelques nitriles (tous substitués par un CN en méso) ;
- les diméthyl-1,9 et -1,10 anthracènes, comportant donc un groupe CH_3 en méso.

2°/ DERIVES HALOGENES.

Afin de tenter une étude de l'influence du substituant placé en 1 sur la polymérisation, nous avons rappelé dans un tableau les résultats concernant les bromo-9 et chloro-9 anthracènes, l'atome d'hydrogène en 1 servant de terme de comparaison.

L'étude de la polymérisation des dérivés monomésohalogénés (dans la première partie) avait fait apparaître l'importance primordiale de l'effet stérique et de la fragilité de la liaison C-halogène.

Dans le cas des dérivés disubstitués dans lesquels un substituant au moins est un halogène, la formation d'hydracide au cours de l'irradiation (comme pour les dérivés monosubstitués) permet également de rendre compte des rendements généralement mauvais ou moyens en photopolymères.

De plus, dans le cas du cyano-1 bromo-10 anthracène, on n'obtient pas de photoproduit; dans d'autres cas, les photoproduits recueillis contiennent une proportion nulle (cyano-1 chloro-10 anthracène) ou insuffisante (chloro-1 cyano-10 anthracène) d'halogène.

Nous allons essayer d'interpréter ces résultats en tenant compte principalement de l'influence du substituant en position 1.

a) Fonction nitrile en 1 : Pour expliquer le rendement nul dans le cas du cyano-1 bromo-10 anthracène, il faut tenir compte des facteurs suivants :

1 - l'effet stérique (plus important que pour le dérivé chloré),

2 - l'effet électronique du CN, très désactivant (voir chapitre I), diminuant fortement la densité électronique en méso.

3 - La grande fragilité de la liaison C-Br.

Ces trois facteurs se renforcent : les deux premiers doivent diminuer énormément la vitesse de dimérisation, ce qui permet au troisième de prédominer.

Le rendement en photoproduit issu de l'irradiation du cyano-1 chloro-10 anthracène est faible, pour les mêmes raisons que plus haut, l'intervention des facteurs 1 et 3 étant moins importante toutefois. L'obtention de cyano-1 anthracène dans la décomposition thermique du photoproduit peut raisonnablement s'interpréter par la scission de la liaison C-Cl suivie de l'emprunt d'H au solvant.

Les résultats expérimentaux particulièrement saillants (rendements nul et très faible et dégradation photochimique) dans les exemples ci-dessus permettent de négliger l'influence des autres facteurs devant ceux que nous venons d'analyser.

b) Atome de chlore en 1 : Les résultats (tableau XXVIII) sont moins nets. L'analyse du photoproduit du chloro-1 cyano-10 anthracène montre un déficit de chlore, sans doute dû à une certaine labilité de la liaison C-Cl. De même, le défaut d'halogène (Cl + Br) du photoproduit du chloro-1 bromo-10 anthracène peut s'expliquer par la fragilité des deux liaisons carbone-halogène.

Par ailleurs, les rendements en dimères des dichloro-1,10 et chloro-1 méthyl-10 anthracènes sont, l'un légèrement supérieur, l'autre inférieur à ceux, respectivement, des chloro-9 et méthyl-9 anthracènes.

Cette absence de cohérence dans les résultats ne permet pas d'interprétation satisfaisante.

c) Groupe méthyle en 1 : Les photodimères des méthyl-1 bromo-10 et chloro-10 anthracènes s'obtiennent avec des rendements très voisins de ceux des bromo-9 et chloro-9 anthracènes. Le méthyle n'agit pas sensiblement sur le rendement. Ceci ne doit pas nous étonner, car le spectre ultraviolet met en évidence une conjugaison avec le noyau relativement faible (voir chapitre II).

- Conclusion : D'une façon générale, les rendements mauvais ou moyens observés dans la polymérisation des dérivés disubstitués dont un des substituants au moins est un halogène, peuvent s'expliquer par la labilité des liaisons C-halogène, ainsi qu'éventuellement par l'effet stérique.

De plus, dans le cas des cyano-1 bromo-10 et cyano-1 chloro-10 anthracènes, le groupe CN désactive si fortement les sommets méso que l'on note l'absence de photoproduit ou la formation d'une faible quantité de mélange.

3°/ *LES NITRILES.*

La polymérisation du cyano-9 anthracène a été reprise afin de la comparer avec celle des dicyano-1,10 et méthyl-1 cyano-10 anthracènes.

Les résultats concernant ces trois nitriles (tableau XXIX) sont nets et concordants. Des expériences répétées dans l'éther et le benzène, à l'ébullition du solvant ou à 25-30°, dans les conditions utilisées, montrent une aptitude à la polymérisation décroissant dans l'ordre :

méthyl-1 cyano-10 > cyano-9 > dicyano-1,10 anthracène

Les écarts entre les rendements sont en dehors des erreurs d'expériences. Rappelons que ces rendements n'ont de valeur que pour ces trois composés, car nous avons opéré dans des conditions identiques. Seuls nous importent les rendements relatifs que nous allons essayer d'expliquer.

a) Eliminons d'abord les facteurs identiques.

- Les monomères sont stables au rayonnement ultraviolet ; on les retrouve pratiquement inaltérés à la fin de l'expérience, surtout dans le benzène à l'ébullition où la vitesse de dimérisation est grande. Autrement dit, le bilan : photopolymère + monomère récupéré est quantitatif.

- Il est raisonnable d'admettre que la stabilité des trois photodimères à la chaleur est du même ordre de grandeur, car elle est surtout régie par la nature du substituant en méso.

- L'effet stérique est pratiquement identique puisqu'on peut supposer que celui du substituant en 1 n'intervient pas (en première approximation).

b) La solubilité des trois composés est inégale, le plus insoluble étant le dicyano-1,10 anthracène qui se polymérise plus lentement; mais il faut signaler que les trois composés sont entièrement solubles à la concentration indiquée dans le benzène à ébullition. Par ailleurs, à 25-30°, aucun des nitriles n'est entièrement soluble ; une expérience supplémentaire tentée à cette même température avec le dicyano-1,10 anthracène solubilisé à concentration de 10^{-2} mole l^{-1} a conduit au même rendement qu'à concentration cinq fois plus forte.

Il semble donc que la solubilité joue un rôle secondaire, ne modifiant pas la réactivité relative des trois nitriles (en première approximation).

MONOMERES IRRADIES	F du dimère (°C)	Rendement chimique en photodimère		
		Ether	Benzène	
		Ebullition 1 °/₀ 24 h	25 - 30° 5.10^{-2} mole l^{-1} 3 h	Ebullition 1 °/₀ 1/2 h
dicyano-1,10 anthracène	245	20 %	20	3
cyano-9 anthracène	245	50 %	65	75
méthyl-1 cyano-10 anthracène	245	80 %	90	95

Tableau XXIX

c) La figure 30 permet la comparaison des spectres d'absorption ultraviolette dans le domaine spectral d'émission de la lampe.

On peut constater une modification profonde de la forme et de la position des bandes lorsqu'on passe du cyclohexane au benzène.

Notons, pour préciser, que le benzène provoque un effet bathochrome supplémentaire de 30 à 50 Å pour les trois dérivés, comme on peut le déduire de la détermination des maxima des spectres entiers non représentés ici.

On constate que le cyano-9 anthracène absorbe plus intensément que les deux autres dérivés (dans le benzène). Si la vitesse de polymérisation était uniquement liée à l'absorption, les rendements seraient dans l'ordre :

$$\text{cyano-9 anthracène} > \begin{cases} \text{dicyano-1,10 anthracène} \\ \text{méthyl-1 cyano-10 anthracène} \end{cases}$$

Le fait qu'il n'en est pas ainsi permet d'attribuer surtout à l'effet électronique les différences de rendement observées.

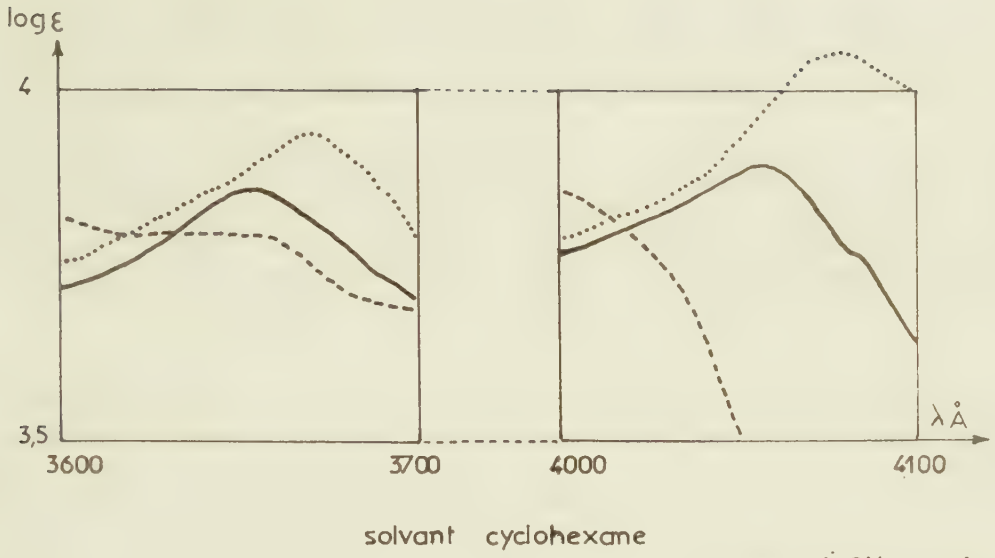

log ε
4
3,5
λ Å
3600
3700
4000
4100
solvant cyclohexane
di CN_1,10 A
Me1 CN10 A
CN9 A
log ε
4
3,5
λ Å
3600
3700
4000
4100
solvant benzène

fig.30

d) L'effet électronique du substituant en 1 semble assez bien expliquer ces différences, si l'on compare l'effet du CN et du CH_3 à celui de H.

1 - Le CN diminue la densité électronique en méso, le CH_3 l'augmente.

2 - En outre, le CN doit diminuer la dissymétrie de charge sur les sommets méso, le CH_3 doit l'augmenter par rapport à celle du cyano-9 anthracène. En effet, nous l'avons rappelé dans la Première Partie, les substituants en 1 et en 10 peuvent être considérés comme en "para" l'un par rapport à l'autre. Le CN en 1 diminue le taux de conjugaison du CN en 10, par conséquent la dissymétrie de charge en méso ; c'est l'inverse dans le cas du méthyle (figure 31).

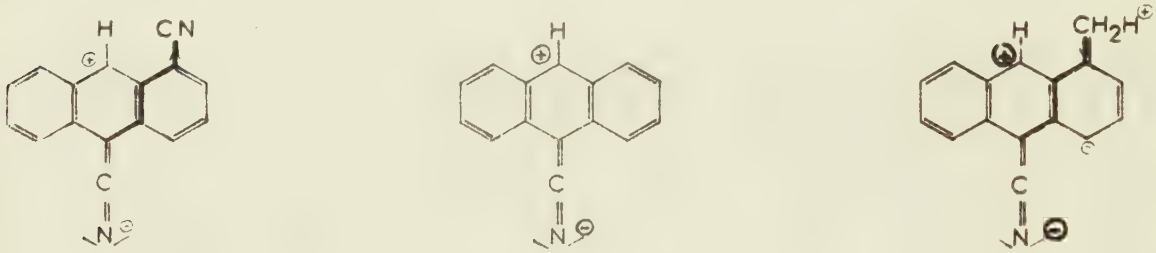


fig. 31

- En conclusion : Ces trois nitriles constituent une famille homogène; compte tenu des hypothèses formulées, les différences de rendement ont pu être reliées à l'effet électronique du substituant en 1; comparativement à l'atome d'hydrogène, le groupe CN diminue, le groupe CH_3 augmente la vitesse de polymérisation.

4° / LES DIMETHYLANTHRACENES.

Nous avons limité le problème aux diméthyl-1,9 et 1,10 anthracènes.

a) Résultats expérimentaux :

1 - Polymérisation dans les conditions normales : les rendements sont presque quantitatifs (85 à 90 %). Les monomères non polymérisés se dégradent en produits huileux.

2 - Polymérisation dans l'éther, concentration 1 %, durée d'irradiation plus courte (tableau XXX) : Le diméthyl-1,10 anthracène se dimérise plus vite que son isomère. Les résultats sont nets : on récupère quantitativement les monomères peu altérés.

3 - Polymérisation à 25-30° : les rendements sont difficiles à établir parce qu'il se forme une grande quantité de produits huileux retenant un peu de polymère. Il n'apparaît pas de différence nette entre les isomères.

Monomère irradié	Rendement dans l'éther			
	Ebullition Conc. 1 °/.		25 - 30 ° Conc. 5.10-2 mole l-1	
	15 mn	25 mn	25 mn	45 mn
diméthyl-1,10 anthracène	53 %	86 %	40 %	65 %
diméthyl-1,9 anthracène	44 %	72 %	40 %	60 %

Tableau XXX

b) Interprétation :

Nous allons envisager les divers facteurs susceptibles d'influer sur la facilité de polymérisation.

1 - Facteurs identiques pour les deux isomères :

- Nous supposerons tout d'abord, en première approximation que :

- l'effet de solvant est identique pour les deux monomères,
- la stabilité à la chaleur est voisine pour les deux polymères,
- la stabilité des monomères au rayonnement ultraviolet est du même ordre de grandeur. Cette hypothèse paraît tout à fait valable dans la mesure où la vitesse de polymérisation est très grande par rapport à la vitesse de dégradation, c'est à dire dans l'éther à ébullition.

- Les deux monomères sont tous deux solubles dans l'éther, même à température ordinaire.

2 - Facteurs favorisant la polymérisation du diméthyl-1,9 anthracène :

- Absorption ultraviolette : Les spectres d'absorption ultraviolette des deux monomères dissous dans l'éther sont représentés figure 32.

Les bandes ne sont ni déplacées ni déformées par rapport à celles du spectre déterminé en utilisant le cyclohexane comme solvant. Les courbes montrent que le diméthyl-1,9 anthracène doit absorber plus d'énergie que son isomère en -1,10.

- Le calcul des charges nettes par la méthode de COULSON-LONGUET-HIGGINS (92) permet d'évaluer grossièrement la séparation de charge sur les sommets méso à 0,0824 dans le cas du diméthyl-1,9 anthracène et à 0,0651 pour l'isomère -1,10. Quant à l'augmentation de la charge totale par rapport à l'anthracène, sur l'ensemble des sommets 9 et 10, elle serait de 0,0312 pour le diméthyl-1,9 anthracène et de 0,0321 pour le diméthyl-1,10 anthracène, c'est à dire des valeurs extrêmement voisines.

En conclusion, la dissymétrie de charge doit favoriser la photopolymérisation de l'isomère en -1,9.

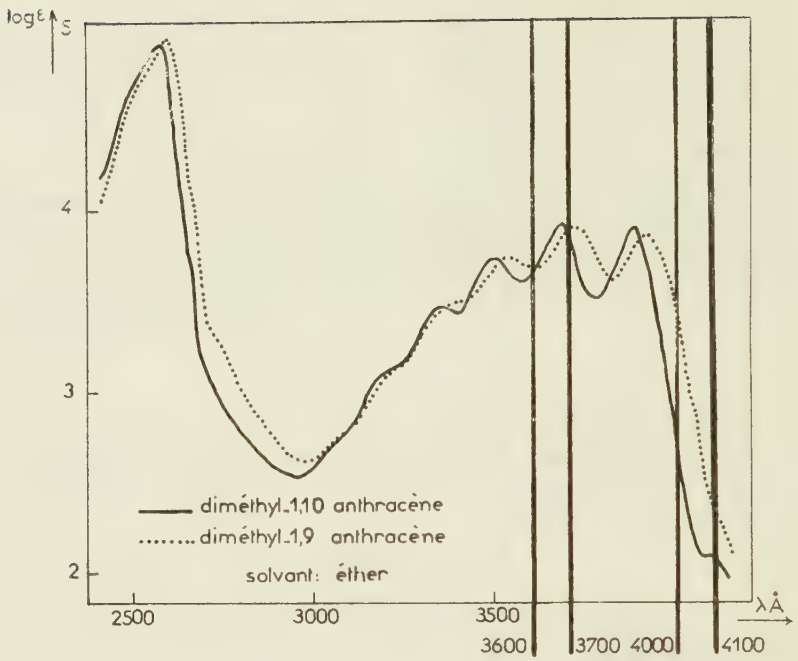


fig. 32

3 - Facteurs défavorisant la polymérisation du diméthyl-1,9 anthracène : effet stérique :

La molécule de diméthyl-1,9 anthracène, comme nous l'avons signalé dans l'étude de l'effet péri, doit être légèrement déformée. Aussi, peut-on admettre que les deux groupes CH_3 en 1 et 9 occupent un volume plus grand que deux groupes CH_3 isolés (-1 et -10). L'effet stérique est donc en défaveur du diméthyl-1,9 anthracène.

- Conclusion :

Les expériences réalisées à 25-30° ne peuvent être interprétées pour les raisons indiquées plus haut; la vitesse de polymérisation est trop faible par rapport à la rapidité de dégradation.

En revanche, dans l'éther à l'ébullition, les différences de rendements sont nettes sinon très importantes.

Si l'on suppose que l'absorption n'a pas beaucoup varié avec la température, on constate que le diméthyl-1,9 anthracène devrait se polymériser plus vite parce qu'il absorbe plus d'énergie et que sa dissymétrie de charge sur les sommets 9 et 10 est plus grande. Les résultats expérimentaux (au moins dans l'éther à l'ébullition) montrent l'inverse.

Ceci semble pouvoir s'expliquer, au moins dans une certaine mesure, par l'effet stérique, dont l'importance dans la photopolymérisation a déjà été soulignée.

Chapitre IV

Etude infrarouge de la fréquence de vibration $\nu(C\equiv N)$ dans les monomères et les polymères à fonction nitrile

Nous avons décrit, dans le chapitre I, la préparation de divers nitriles anthracéniques substitués; il était intéressant de connaître l'influence de ces substituants sur la conjugaison du CN avec le noyau. Ceci nous a conduit à envisager une étude, dans l'infrarouge, de la variation de fréquence de la vibration de valence $\nu(C\equiv N)$ dans les trois mononitriles, deux dinitriles et huit nitriles substitués anthracéniques, en fonction, d'une part, de la position du CN, et, d'autre part, de la nature et de la position des divers substituants sur le noyau; nous y avons adjoint des résultats et une discussion concernant les photopolymères à fonction nitrile.

La vibration de valence $\nu(C\equiv N)$ correspond à une bande forte dont la fréquence varie selon le caractère aliphatique, conjugué ou aromatique du nitrile.

R.E. KITSON et N.E. GRIFFITH (94) résument ainsi une étude portant sur 70 nitriles : "La vibration de valence $\nu(C\equiv N)$ se situe à 2250 ± 10 cm^{-1} dans les nitriles saturés ou dans les nitriles éthyléniques où aucune conjugaison n'intervient entre le nitrile et les groupes éthyléniques. Dans les nitriles conjugués, la bande est décalée à 2225 ± 8 cm^{-1}. Dans les nitriles aromatiques dans lesquels le nitrile est attaché au noyau, la fréquence est intermédiaire, la valeur exacte dépendant des autres substituants sur le noyau".

Le tableau XXXI porte les fréquences de vibration $\nu(C\equiv N)$ de 19 nitriles anthracéniques et dianthracéniques, qui n'avaient jamais fait l'objet de mesures systématiques. Nous nous sommes limité à l'examen des fréquences car leur variation est significative et l'étude d'intensité s'avère délicate, la plupart de ces composés étant peu solubles dans les divers solvants.

Les spectres ont tous été effectués en pastilles de KBr (concentration 1 % environ) en raison de l'insolubilité de beaucoup d'échantillons; quelques nitriles anthracéniques ont été étudiés également en solution dans $CHCl_3$ (concentration : 0,0075 mole l^{-1} à 0,045 mole l^{-1}). Nous avons utilisé un spectromètre "Perkin-Elmer" 112 armé d'un prisme de fluorure de lithium. Les bandes de l'oxyde de carbone ont été prises comme référence.

Nous considérerons, dans l'ordre

I - Les nitriles anthracéniques.

II - Les nitriles dianthracéniques.

I - LES NITRILES ANTHRACENIQUES

1°/ LES MONONITRILES.

Examinons, tout d'abord l'évolution de la fréquence de vibration ν (C≡N) des mononitriles en fonction du taux de conjugaison. B. PULLMAN (83) a énoncé une règle à ce sujet : "L'évolution du taux de conjugaison d'un substituant dans une série de corps est parallèle à l'évolution de l'indice de valence libre du carbone qui le porte dans la molécule non substituée". Ceci est valable dans la mesure où n'intervient aucune restriction à la planéité par effet stérique; c'est le cas des nitriles. Les indices de valence libre de l'anthracène, calculés par la méthode des orbitales moléculaires, sont à l'état fondamental pour les sommets 9, 1 et 2 respectivement : 0,52, 0,46, 0,41 (95). La conjugaison décroît donc du cyano-9 au cyano-2 anthracène à l'inverse des fréquences, comme le montre le tableau XXXI. La fréquence de vibration ν(C≡N) du benzonitrile (96) est égale à 2228,5 cm^{-1}; elle est très voisine de celle du cyano-2 anthracène; leur taux de conjugaison est donc du même ordre.

2°/ LES DINITRILES.

L'attribution du spectre des dinitriles pose un problème.

Le dicyano-9,10 anthracène possède deux bandes d'inégale intensité à 2215 cm^{-1} (moyenne) et 2224 cm^{-1} (forte). Dans le spectre du dicyano-1,10 anthracène, on trouve deux absorptions d'intensités voisines à 2223 cm^{-1} (forte épaule) et 2226 cm^{-1}.

Pour le premier, nous proposons d'attribuer la bande à 2224 cm^{-1} au vibrateur CN en 9 et en 10 que nous supposons très faiblement couplé, la bande à 2215 cm^{-1} pouvant être une harmonique ou une combinaison. Notons que R.O.C. NORMAN et P.D. RALPH (96) situent l'absorption correspondant à la vibration de valence ν (C≡N) à 2222,5 cm^{-1}.

Pour le second, nous pensons que la bande à 2226 cm^{-1} correspond au CN en position 1 et l'épaule à 2223 cm^{-1} au CN en position 10.

Dans cette interprétation, les dinitriles présentent des fréquences supérieures de 6 à 7 cm^{-1}, pour le CN en 10, et de 2 cm^{-1} (à la limite des erreurs expérimentales), pour le CN en 1, à celles des mononitriles correspondants; l'effet est plus marqué sur le sommet 10, plus réactif. Cette élévation de fréquence ν (C≡N) est due à l'effet -I qu'exerce un groupe CN sur l'autre, abaissant la conjugaison de ce dernier ainsi que le traduisent les schémas a et b de la figure 33. Une explication analogue a déjà été suggérée par NORMAN et RALPH à propos du dicyano-9,10 anthracène. .

Notons que le groupe CN en position 1 est en para par rapport au sommet 10, comme le groupe CN en position 9; ils exercent tous deux une variation de fréquence du même ordre : $\Delta\nu$ = 6 à 7 cm^{-1}. Dans les dérivés correspondants du benzène (benzonitrile et dicyano-1,4 benzène) en solution dans $CHCl_3$, la variation de fréquence de vibration ν(C≡N) est égale à 7 cm^{-1} d'après KRUEGER et THOMPSON (97).

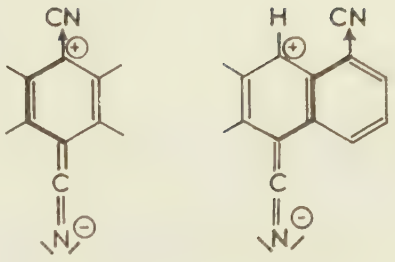


fig.33

3° / LES METHYLCYANOANTHRACENES.

Le substituant CN élevant la fréquence de vibration ν(C≡N) on devait s'attendre à voir celle-ci diminuer sous l'influence d'un groupe donneur d'électrons. Effectivement, elle diminue de 3 à 4 cm^{-1} dans les méthyl-9 et méthyl-1 cyano-10 anthracènes par rapport à celle du cyano-9 anthracène. On constate de même un $\Delta\nu$ = -4 cm^{-1} quand on passe du cyano-1 au cyano-1 méthyl-4 anthracène.

4° / LES HALOGENOCYANOANTHRACENES.

Les halogènes, Cl et Br en 10, n'exercent pratiquement pas d'effet sur la fréquence du CN en position 1. Mais, le chlore en 1 ou 9 relève celle du CN en position 10 de 4 à 5 cm^{-1}. Il diminue donc la conjugaison et l'effet accepteur d'électrons (-I) l'emporte ici sur l'effet donneur (+M). L'effet d'un Cl est donc identique à celui d'un CN mais moins intense.

5° / LE DICYANO-10,10' DIANTHRYLE-9,9' (figure 34)

Il présente une seule bande de vibration ν(C≡N), à une fréquence légèrement supérieure à celle du cyano-9 anthracène. Ceci s'explique car les deux noyaux ne sont pas coplanaires par suite de l'encombrement des H en péri.

On peut considérer ce composé comme un dérivé du cyano-9 anthracène, substitué par le groupe (cyano-10 anthryl)$_9$ exerçant seulement un faible effet -I.

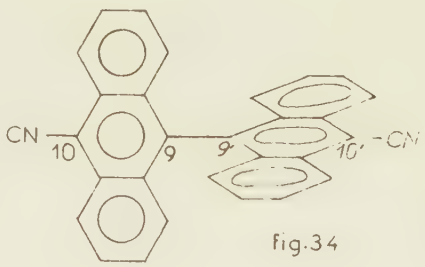


fig.34

II - NITRILES DIANTHRACENIQUES

Les fréquences de vibration ν (C≡N) des photopolymères se répartissent en deux groupes :

1° - La fréquence : 2240-2242 cm^{-1}, que l'on retrouve dans les trois photopolymères des cyanomésoanthracènes, est donc caractéristique d'un nitrile aliphatique tertiaire. Dans le dimère du cyano-9 anthracène, on note, à côté de la bande à 2240 cm^{-1} la présence d'une épaule à 2243 cm^{-1}. Par ailleurs, la bande correspondant au polymère a diminué d'intensité par rapport à celle du monomère; il est connu, en effet, que la bande de vibration ν (C≡N) est nettement moins intense dans les nitriles aliphatiques que dans les nitriles aromatiques (94).

2° - Les dimères des composés anthracéniques substitués par un CN en position 1, 2 ou 4 présentent tous des fréquences voisines (2225 à 2228 cm^{-1}), très peu différentes, en fréquence et en intensité, de celles des monomères. Elles sont caractéristiques d'un benzonitrile orthodisubstitué par des groupes alcoyles (schémas (c) et (c'), figure 35).

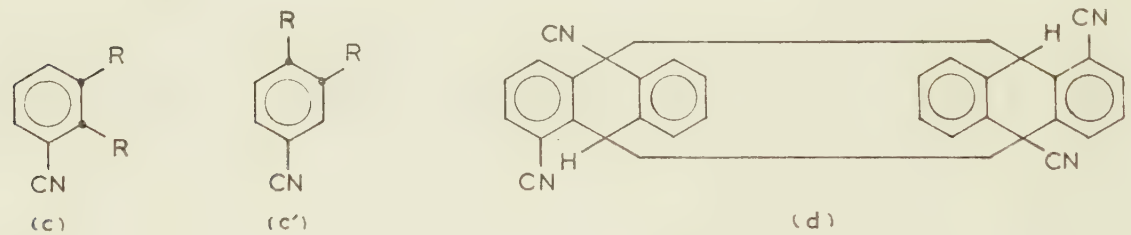


fig.35

Le photopolymère du dicyano-1,10 anthracène (schéma (d)) présente les deux types de bandes, nettement distinctes.

MONOMERES	ν (C≡N) cm⁻¹		Δ ν cm⁻¹		Réf.
	Sol. $CHCl_3$	KBr	Sol. $CHCl_3$	KBr	
cyano-9 anthracène	2217	2213			
cyano-1 anthracène	2224	2222	+ 7	+ 9	
cyano-2 anthracène	2227	2226	+ 10	+ 13	
dicyano-1,10 anthracène	2223 2226	2221 2224	+ 6 + 2	+ 8 + 2	
dicyano-9,10 anthracène	(2215) 2224	(2213) 2221	+ 7	+ 9	101
chloro-1 cyano-10 anthracène	2222	2217	+ 5	+ 4	
chloro-9 cyano-10 anthracène	2218			+ 5	98
cyano-1 chloro-10 anthracène	2225	2223	0	0	
cyano-1 bromo-10 anthracène		2221		0	
méthyl-1 cyano-10 anthracène		2209		- 4	
méthyl-9 cyano-10 anthracène		2210		- 3	3
méthyl-1 cyano-4 anthracène		2218		- 4	99
dicyano-10',10'dianthryle-9,9'		2215		+ 2	100
PHOTODIMERES					
cyano-9 anthracène		2240 (2243)			
cyano-1 anthracène		2226			
cyano-2 anthracène		2225			
dicyano-1,10 anthracène		2227 2242			
méthyl-1 cyano-10 anthracène		2240			
méthyl-1 cyano-4 anthracène		2226			99

Les références renvoient à la préparation des composés.

Tableau XXXI

RESUME ET CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons considéré de nouveaux aspects de la photopolymérisation des dérivés monosubstitués.

Nous avons montré que les vinyl-9 et vinyl-1 anthracènes subissent, en présence de rayons ultraviolets, une photodimérisation en méso, alors que d'autres auteurs, en présence d'autres catalyseurs, observent une polymérisation vinylique dans le cas de l'isomère en 9.

La règle de dimérisation en trans concernant les dérivés méso-substitués énoncée par MM. CALAS et LALANDE, démontrée dans certains cas et confirmée récemment (102) pour d'autres composés, paraît générale. Cependant, nous avons pensé que, si l'on considère le deutérium comme un substituant, la dimérisation ne devait pas être orientée : dans ces conditions, l'irradiation du deutério-9 anthracène doit conduire à un mélange en proportions égales ou très voisines de dimères de structures cis et trans. C'est ce que nous avons montré en comparant le spectre de ce photoproduit avec celui du dimère du deutério-9 anthracène trans pur. Le premier spectre, bien que peu différent de celui du dideutério-9,10' dianthracène comme on pouvait s'y attendre, contient des bandes supplémentaires qu'on peut attribuer à la forme cis.

Pour compléter cette étude, nous nous sommes intéressé aux deutério-1 et -2 anthracènes ainsi qu'au dideutério-9,10 anthracène et à son photodimère pour considérer la vibration de valence ν(CD).

Afin de mener à bien la préparation du photopolymère du deutério-9 anthracène trans pur, nous avons été amené à préparer le dimère du bromo-9 deutério-10 anthracène et à remplacer, dans cette molécule, l'atome de brome par un atome d'hydrogène. Dans ce dessein, nous avons mis à profit une réaction anormale du dimère du bromo-9 anthracène. Ce composé, soumis à l'action de divers organomagnésiens mixtes, conduit au dimère de l'anthracène, sans doute par échange fonctionnel suivi d'un emprunt d'hydrogène au solvant. De même, l'action du magnésium et du lithium en divers solvants sur le dibromo-9,10' dianthracène (I_a) a été envisagée : le produit de ces réactions est constitué principalement par le déhydro-9,10' dianthracène résultant de l'arrachement de deux atomes de brome au composé (I_a).

La polymérisation des dérivés monosubstitués en 9 ayant déjà fait l'objet de nombreux travaux, nous avons préparé divers photopolymères, dont cinq nouveaux (tableau XXXII), de dérivés monosubstitués en 1 et 2. Afin de comparer ceux-ci entre eux et avec les isomères en 9 nous avons repris la polymérisation de ces derniers dans des conditions normales.

Contrairement à d'autres auteurs, cinéticiens et spectroscopistes, qui se sont attachés à comparer la réactivité photochimique au sens large de divers dérivés anthracéniques, nous avons isolé et caractérisé des photopolymères dans des conditions opératoires définies et discuté du problème de la photopolymérisation proprement dite.

L'analyse du problème a montré qu'il était très complexe et ne pouvait être résolu complètement. De cette étude, il ressort néanmoins qu'un des principaux facteurs conditionnant le rendement est la fragilité des monomères au rayonnement ultraviolet (dérivés halogénés, acétylés).

Dans une deuxième partie, afin de rendre prépondérants certains facteurs de la polymérisation, analysés dans le cas des dérivés monosubstitués (l'effet électronique par exemple), nous avons examiné la polymérisation de dérivés disubstitués -1,10, envisageant également le cas du diméthyl-1,9 anthracène.

Ceci nous a amené à préparer douze monomères, dont dix n'étaient pas connus, et à établir leur structure par voie physique ou chimique. De plus, quatre composés nouveaux ont été obtenus comme intermédiaires dans la synthèse du diméthyl-1,9 anthracène (tableau XXXIV)

Afin de mieux connaître l'énergie absorbée par chaque molécule, nous avons déterminé les spectres d'absorption ultraviolette de ces dérivés; ceci nous a conduit à entreprendre une étude d'ensemble dans ce domaine se rapportant également aux dérivés monosubstitués, dont voici les principales conclusions :

a) Le décalage bathochrome du spectre est en relation avec la conjugaison des substituants (CN, Cl, CH_3) avec le noyau; l'encombrement stérique des substituants tels que $-CH=CH_2$ diminue le décalage bathochrome de l'isomère en 9.

b) L'effet bathochrome des substituants obéit très grossièrement à la règle d'additivité énoncée déjà par d'autres auteurs; ces derniers montrent, sur quelques exemples, que les exceptions à cette règle sont dues à l'effet stérique. Les arguments d'ordre stérique sont en défaut dans le cas du dicyano-1,10 anthracène pour lequel l'additivité est loin d'être observée.

c) Nous avons donné un nouvel exemple "d'effet péri" pour le diméthyl-1,9 anthracène qu'on peut vraisemblablement attribuer à une légère déformation de la molécule.

DIMERES DES DERIVES MONOSUBSTITUES

MONOMERES	F(°C) dimère
Vinyl-9 anthracène	250-255
Vinyl-1 anthracène	245
Chloro-2 anthracène	345
Acétyl-1 anthracène	335
Acétyl-2 anthracène	355
Cyano-1 anthracène	365
Cyano-2 anthracène	345

Tableau XXXII

DIMERES DES DERIVES DISUBSTITUES

MONOMERES	F(°C) dimère
Dicyano-1,10 anthracène	245
Dichloro-1,10 anthracène	305
Chloro-1 méthyl-10 anthracène	330
Méthyl-1 bromo-10 anthracène	310
Méthyl-1 chloro-10 anthracène	315
Méthyl-1 cyano-10 anthracène	245
Diméthyl-1,10 anthracène	320
Diméthyl-1,9 anthracène	325

Tableau XXXIII

DERIVES DISUBSTITUES DE L'ANTHRACENE ET COMPOSES INTERMEDIAIRES

COMPOSE	F(°C) dimère
Chloro-1 cyano-10 anthracène	173-174
Chloro-1 méthyl-10 anthracène	76
Cyano-1 bromo-10 anthracène	167-168
Cyano-1 chloro-10 anthracène	168-169
Dicyano-1,10 anthracène	246-248
Méthyl-1 bromo-10 anthracène	75
Méthyl-1 chloro-10 anthracène	67-68
Méthyl-1 cyano-10 anthracène	128 et 135
Diméthyl-1,10 anthracène	88-89
Diméthyl-1,9 anthracène	95
Olide de l'acide (méthyl-2 α hydroxy α méthyl)-2 benzoïque	97-99
Acide (méthyl-2 méthyl benzyl)-2 benzoïque	152-154
Diméthyl-1,9 anthrone-10	82
Diméthyl-1,9 dihydro-9,10 anthranol-10	137

Tableau XXXIV

L'étude de ces nouveaux dérivés disubstitués a été complétée par une détermination semi-quantitative de l'effet électronique des substituants CN, Cl, CH_3 grâce à la mesure des fréquences de vibration de valence $\nu(C\equiv N)$ en spectrographie infrarouge, effectuée pour dix neuf dérivés anthracéniques et dianthracéniques.

Il en ressort que la fréquence de vibration de valence du C≡N est sensible aux variations de conjugaison : la fréquence augmente lorsque la conjugaison diminue :

a) Dans les trois mononitriles.

b) Dans les dinitriles : le second CN diminuant la conjugaison du premier.

c) Dans les nitriles substitués on peut conclure que les substituants CN et Cl en position 9 ou 10 diminuent, alors que le CH_3 en 9 ou 1 augmente la conjugaison du CN en 10.

Les douze dérivés disubstitués ont été soumis à l'irradiation ultraviolette dans les conditions normales et, selon le cas, dans des conditions spéciales à divers groupes. Ainsi, huit photopolymères nouveaux ont été obtenus (tableau XXXIII).

La complexité du problème nous a obligé à une étude comparée par familles de composés. Il se dégage alors de ces travaux quelques résultats très nets :

a) Pour les dérivés halogénés : La labilité de la liaison C-halogène ainsi que l'effet électronique des substituants (en particulier CN en 1) paraissent suffisants pour expliquer les résultats nuls ou mauvais qui ont été observés, notamment :

- l'absence de photoproduit dans le cas du cyano-1 bromo-10 anthracène;

- l'obtention, en faible proportion, d'un mélange exempt d'halogène dans le cas du cyano-1 chloro-10 anthracène.

b) Dans les nitriles (méthyl-1 cyano-10, cyano-9 et dicyano-1,10 anthracènes) les différences de rendement peuvent être reliées à l'effet électronique du substituant en 1. Le groupe CH_3 augmentant, le groupe CN diminuant la vitesse de polymérisation.

c) Nous avons enfin discuté de la polymérisation des diméthyl-1,10 et -1,9 anthracènes. L'étude de l'effet péri a permis de souligner à nouveau l'importance de l'effet stérique pour interpréter les meilleurs rendements observés avec l'isomère en -1,10.

∴

BIBLIOGRAPHIE

1 - R. CALAS & R. LALANDE. - *Bull. Soc. chim.*, 1959, 763.

2 - R. LALANDE & R. CALAS. - *Bull. Soc. chim.*, 1959, 766.

3 - R. CALAS & R. LALANDE. - *Bull. Soc. chim.*, 1959, 770-772.

4 - R. LALANDE & R. CALAS. - *Bull. Soc. chim.*, 1960, 144.

5 - R. CALAS, R. LALANDE & P. MAURET. - *Bull. Soc. chim.*, 1960, 148.

6 - R. LALANDE. - Thèse Bordeaux 1955, p. 66-67.

7 - A.S. CHERKASOV & T.M. VEMBER. - *Optika i Spectroscopiya*, 1959, **6**, 503-511.

8 - R.N. JONES. - *Chem. Rev.*, 1947, **41**, 353-371.

9 - E.J. BOWEN & D.W. TANNER. - *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 475-481.

10 - Ch. DUFRAISSE & M. GERARD. - *Bull. Soc. chim.*, 1937 (5), **4**, 2052.

11 - T.M. VEMBER, L.A. KIYANSKAYA, A.S. CHERKASOV. - *Zh. obshch. Khim.*, 1963, **33** (4) 2342-2347.

12 - R. CALAS, H. BOUAS-LAURENT & R. LALANDE. - *Bull. Soc. chim.*, 1961, 885.

13 - C.E. LINEBARGER. - *Amer. chem. J.*, 1892, **14**, 599.

14 - E. EARL ROYALS. - Advanced organic chemistry. Prentice Hall, New-York, 1954, p. 315.

15 - E.G.E. HAWKINS. - *J. chem. Soc.*, 1957, 3858.

16 - E.D. BERGMANN & D. KATZ. - *J. chem. Soc.*, 1958, 3216-3217.

17 - R. LALANDE, R. CALAS & H. BOUAS-LAURENT. - *C.R. Acad. Sci.*, 1959, **249**, 706-707.

18 - R.A. FRIEDEL & M. ORCHIN. - Ultra-violet spectra of aromatic compounds. J. Wiley & Sons, Inc. New-York, 1951, n° 114.

19 - B. PULLMAN. - Progress in organic chemistry. J.W. Cook, London, 1958, **4**, p. 38 & 61.

20 - G. BERTHIER & B. PULLMAN. - *Bull. Soc. chim.*, 1948, 554-558.

- B. PULLMAN & A. PULLMAN (Mme). - Les théories électroniques de la chimie organique. Masson & Cie, édit., Paris, 1952, p. 194 & 600.

21 - J. LECOMTE. - Handbuch der Physik. Springer Verlag, 1958, **26**, 412.

22 - K.C. BRYANT, G.T. KENNEDY, E.M. TANNER. - *J. chem. Soc.*, 1949, 2389.

23 - W.J. POTTS & R.A. NYQUIST. - *Spectrochim. Acta*, 1959, 679.

24 - D.E. APPLEQUIST, E.C. FRIEDRICH & M.T. ROGERS. - *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 457-458.

25 - H. BOUAS-LAURENT, R. CALAS & M.L. JOSIEN (Mlle). - *C.R. Acad. Sci.*, 1961, **252**, 285-287.

26 - V. GOLD & F.A. LONG. - *J. amer. chem. Soc.*, 1953, **75**, 4543.

27 - H. LUTHER. - Molecular spectroscopy Conference, London 28/10/1954. The Institute of Petroleum, 26 Portland Place, W1. 1955, 134.

28 - D.E APPLEQUIST, R.L. LITTLE, E.C. FRIEDRICH & R.E. WALL. - *J. amer. chem. Soc.*, 1959, **81**, 452-456.

29 - G.G. PETUKHOV, N.V. LIKHOVIDOVA & R.F. GALIULINA. - *Tr. Po. Khim. i khim. Teknol.*, 1961, **4**, 682-683.

30 - C. PARKANYI & R. ZAHRADNIK. - *Tetrahedron Letters*. 1963, **27**, 1897.

31 - R. CALAS & R. LALANDE. - *Bull. Soc. chim.*, 1955, 317.

32 - C. PREVOST. - Leçons de Chimie Organique. SEDES, Paris, 1949, p. 362.

33 - S. BRODERSEN & A. LANGSETH. - *Mat. Fys. Skr. Dan. Vid. Selsk*, 1959, **1**, n° 7.

34 - J. GOUBEAU, H. LUTHER, K. FELDMANN & G. BRANDES. - *Ber.*, 1953, **86**, 223.

35 - R. CALAS, R. LALANDE & F. MOULINES (Mme). - Travaux non publiés.

36 - H. BOUAS-LAURENT, R. CALAS, M.L. JOSIEN (Mlle) & R. LALANDE. - *C.R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 4001-4002.

37 - L.I. ZAKHARKIN, O.Y. OKHLOBYSTIN & B.N. STRUNIN. - *Tetrahedron Letters*, 1962, 631-633.

38 - D.L. RICHARDS & K.R. MOLT. - Brevet U.S. 3.080.324.

39 - R.G. JONES & H. GILMAN. - Organic Reactions. J. Wiley, New-York, 1951, **6**, p. 339-366.

40 - M.S. KARASCH & O. RHEINMUTH. - Grignard reactions of non metallic substances. Prentice Hall, New-York, 1954, p. 130-131 & 1060-1064.

41 - C. PREVOST. - Leçons de Chimie Organique. SEDES, Paris, 1949, p. 311, 317 & 347.

42 - F.H.C. STEWART. - *Austral. J. Chem.*, 1961, **14**, 177-180.

43 - P. KACER & A. LUTTRINGHAUS. - Brevet F.P. 633.071.

44 - E.L. MAY & E. MOSETTIG. - *J. amer. chem. Soc.*, 1948, **70**, 686.

45 - R. LALANDE. - Thèse Bordeaux 1955, p. 63.

46 - E.G.E. HAWKINS. - *J. chem. Soc.*, 1957, 3859.

47 - P.H. GORE. - *J. org. Chem.*, 1957, **22**, 135-138.

48 - H.F. BASSILIOS, M. SHAWKY & A.Y. SALEM. - *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1962, **81**, 679 et 1963, **82**, 298.

49 - Organic Syntheses - Collective Volume. - John Wiley & Sons, New-York, 1963, **4**, p. 8.

50 - B. MIKHAILOV & M.Sh. PROMISLOV. - *Zh. obshch. Khim.*, 1950, **20**, 338-345.

51 - D.C. NONHEBEL. - *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, New-York, 1963, **43**, p. 15.

52 - O. FISCHER & H. ZIEGLER. - *J. prakt. Chem.*, 1912 (2), **86**, 289.

53 - P.H. GORE. - *J. chem. Soc.*, 1959, 1616-1617.

54 - E. de BARNETT & M.A. MATTHEWS. - *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*. 1924, **43**, 530-541

55 - V.A. NIKITIN & A.S. CHERKASOV. - *Optika i Spectroscopiya*. 1958, **4**, 702-703.

56 - H. SCHILLING. - *Ber.*, 1913, **46**, 1066.

57 - W.E. BACHMANN & M.C. KLOETZEL. - *J. org. Chem.*, 1938, **3**, 55-61.

58 - R. CALAS & J. DESCHAMPS. - *Bull. Soc. chim.*, 1950, 1035.

59 - M. MARTYNOFF. - *Bull. Soc. chim.*, 1958, 164-173.

60 - J.W. COOK. - *J. chem. Soc.*, 1928 (2), 2798-2810.

61 - C. LIEBERMANN & M. BEUDET. - *Ber.*, 1914, **47**, 1011-1015.

62 - J.C. WARE & E.E. BORCHERT. - *J. org. Chem.*, 1961, **26**, 2263-2267.

63 - D.C. NONHEBEL. - *J. chem. Soc.*, 1963, 1216-1220.

64 - H BOUAS-LAURENT, R. CALAS, R. LALANDE, D. LUREAU & P. MAURET. - *Bull. Soc. chim.*, 1964 (sous presse).

65 - W.A. WATERS. - Physical aspects of Organic Chemistry. 4ème édition. Routledge & Kegan Paul, London, 1950, p. 88.

66 - E. CLAR & Ch. MARSCHALK. - *Bull. Soc. chim.*, 1950, 433-444.

67 - J. BRAUN & O. BAYER. - *Ber.*, 1926, **59**, 916.

68 - R. SCHOLL & J. DONAT. - *Ber.*, 1931, **64**, 318-320.

69 - HELLER & SCHULKE. - *Ber.*, 1908, **41**, 3631-3638.

70 - F. ULLMANN & W. MINAJEFF. - *Ber.*, 1912, **45**, 687-690.

71 - L.F. FIESER & H. HEYMANN. - *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 380.

72 - KROLLPEIFFER & BRANSCHEID. - *Ber.*, 1923, **56**, 1617.

73 - H. BOUAS-LAURENT & F. MOULINES (Mme). - *C.R. Acad. Sci.*, 1964, **258**, 3317.

74 - H. DANNENBERG & A. NAERLAND. - *Z. für Naturf.*, 1957, **12b**, 1-5.

75 - A.S. CHERKASOV. - *Optika i Spectroscopiya*, 1959, **6**, 496-502.

76 - M. BENTOV & E.D. BERGMANN. - *Bull. Soc. chim.*, 1961, 1316.

77 - D.P. WYMAN, J.Y.C. WANG & W.R. FREEMAN. - *J. org. Chem.*, 1963, 3173.

78 - E.D. BERGMANN & A. WEIZMANN. - *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1801-1804.

79 - G.M. BADGER. - *J. chem. Soc.*, 1949, 2497.

80 - A.H. BECKETT & J. WALKER. - *Tetrahedron*, 1963, 545-556.

81 - E. LAFFITTE (Mlle) & R. LALANDE. - *Bull. Soc. chim.*, 1955, 531.

82 - N.P. BUU-HOI, P. DAUDEL, R. DAUDEL, P. JACQUIGNON, C. MORIN, R. MUXART & C. SANDORFY. - *Bull. Soc. chim.*, 1951, 132 C.

83 - B. PULLMAN. - *C.R. Acad. Sci.*, 1946, **222**, 1394.

84 - D. PETERS. - *J. chem.Soc.*, 1957, 646-651.

85 - E. LAFFITTE (Mlle) & R. LALANDE. - *Bull. Soc. chim.*, 1957, 761.

86 - L. DOUB & J.M. VANDENBELT. - *J. amer. chem. Soc.*, 1947, **69**, 2716.

87 - H.H. JAFFE & M. ORCHIN. - Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. John Wiley, New-York, 1962, p. 262-263.

88 - A.J.KITAIGORODSKII. - *J. Phys. Chem.* (U.R.S.S.), 1947, **21**, 1085 et 1949, **23**, 1036.

89 - L. PAULING. - The nature of the chemical bond. 2ème édition. Cornell University Press, New-York, 1945, p. 164 et p. 187-192.

90 - G. KALOPISSIS. - *J. des Recherches du C.N.R.S.*, 1953, **23**, 82-93.

91 - H.H. JAFFE & M.ORCHIN. - Theory and applications of ultraviolet spectroscopy. John Wiley, New-York, 1962, p. 305-316.

92 - J. PACKER, J. VAUGHAM & E. WONG. - *J. amer. chem. Soc.*, 1958, **80**, 905.

93 - J. DESCHAMPS. - Résultats non publiés.

94 - R.E. KITSON & N.E. GRIFFITH. - *Anal. Chem.*, 1952, **24**, 334-337.

95 - B. PULLMAN & A. PULLMAN (Mme). - Les théories électroniques de la Chimie Organique. Masson & Cie édit., Paris, 1952, p. 198.

96 - R.O.C. NORMAN & P.D. RALPH. - *J. chem. Soc.*, 1961, 2221-2227.

97 - P.J. KRUEGER & H.W. THOMPSON. - *Proc. Roy. Soc.*, 1959, **A 250**, 22.

98 - R. CALAS & H. BOUAS-LAURENT. - Résultats non publiés.

99 - R. LAPOUYADE, F. MOULINES (Mme) & H. BOUAS-LAURENT. - *Bull. Soc. chim.*, 1964 (sous presse).

100 - R. CALAS, R. LALANDE & F. RICORDEAU (Mlle). - *C.R. Acad. Sci.*. 1961, **252**, 136.

101 - C. DUFRAISSE & J. MATHIEU.. - *Bull. Soc. chim.*, 1947, 302-306.

102 - R. CALAS, R. LALANDE, J.G. FAUGERE & F. MOULINES (Mme). - *Bull. Soc. chim.* (sous presse).

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 3

GENERALITES

I - Conditions expérimentales 7
1° - Montage pour l'irradiation 7
2° - Conditions d'irradiation 7
3° - Température de fusion 8
4° - Séparation du photopolymère; rendement chimique; précision 8
5° - Décomposition thermique 9

II - Considérations théoriques 9
1° - Absorption du rayonnement 9
2° - Etude critique des travaux d'autres auteurs 11
3° - Domaine de nos travaux sur la photopolymérisation 12

PREMIERE PARTIE

DERIVES MONOSUBSTITUES DE L'ANTHRACENE

CHAPITRE I - PHOTOPOLYMERES du VINYL-9 et du VINYL-1 ANTHRACENE 15

I - Photopolymère du vinyl-9 anthracène 15
1° - Préparation du vinyl-9 anthracène 17
2° - Polymérisation vinylique du vinyl-9 anthracène 17
3° - Photopolymérisation du vinyl-9 anthracène 18

II - Photopolymère du vinyl-1 anthracène 20
1° - Préparation du vinyl-1 anthracène 20
2° - Photopolymère 20

III - Essai d'interprétation des résultats 20

CHAPITRE II - PHOTODIMERES du DEUTERIO-9 ANTHRACENE et REACTIONS ANORMALES du DIBROMO-9,10' DIANTHRACENE 25

I - Préparation des trois monodeutérioanthracènes et du dideutério-9,10 anthracène. Etude de leurs spectres infrarouges 26
1° - Préparation 26
2° - Etude des spectres infrarouges 28

II - Photopolymères cis et trans du deutério-9 anthracène 29
A - Préparation du dideutério-9,10' dianthracène 29
B - Polymérisation du deutério-9 anthracène 30
C - Etude par spectrographie dans l'infrarouge 31

III - Réactions particulières du dibromo-9,10' dianthracène 34
A - Description des expériences
1° - Action de Li et Mg sur le dibromo-9,10' dianthracène 35
2° - Action des organomagnésiens mixtes sur le dibromo-9,10' dianthracène 39

B - Interprétation des résultats 39

CHAPITRE III - PHOTOPOLYMERISATION COMPAREE de DERIVES MONOSUBSTITUES EN 1, 2 et 9 43

I - Les acétylanthracènes et leurs photodimères 43
Généralités sur l'acétylation 43

Acétyl-9 anthracène 44
Acétyl-1 anthracène 44
Acétyl-2 anthracène 46

II - Les halogénoanthracènes et leurs photoproduits 47

A - Les chloroanthracènes 47

Chloro-9 anthracène 47
Chloro-1 anthracène 47
Chloro-2 anthracène 48

B - Autres halogénoanthracènes 49

Bromo-9 anthracène 49
Iodo-9 anthracène 50

III - Les cyanoanthracènes et leurs photoproduits
La cyanuration 51

Cyano-9 anthracène 51
Cyano-1 anthracène 52
Cyano-2 anthracène 53

IV - Interprétation des résultats 53
A - Appréciation de la stabilité des photopolymères 53
B - Aptitude comparée à la photopolymérisation 54
1° - Les halogéno-9 anthracènes 55
2° - Les acétylanthracènes 56
3° - Les chloroanthracènes 58
4° - Les cyanoanthracènes 58

DEUXIEME PARTIE

DERIVES DISUBSTITUES DE L'ANTHRACENE

CHAPITRE I - PREPARATION et IDENTIFICATION des MONOMERES 63

I - Résultats expérimentaux; établissement de la structure 65
A - Préparation des dérivés 10- substitués du chloro-1 anthracène 65
B - Préparation des dérivés 10- substitués du cyano-1 anthracène 68
C - Moments dipolaires et structure des dérivés précédents 70
D - Préparation et structure des dérivés 10- substitués du méthyl-1 anthracène 71
E - Préparation du diméthyl-1,9 anthracène 75

II - Considérations générales 79
1° - Tableau des principaux résultats expérimentaux 79
2° - Discussion sur l'halogénation des dérivés substitués en 1 79
3° - Relation entre le point de fusion et la nature des substituants 83

CHAPITRE II - ETUDE SPECTRALE DANS L'ULTRAVIOLET : INFLUENCE DE LA NATURE et DE LA POSITION DES SUBSTITUANTS

I - Travaux antérieurs 87

II - Travaux personnels 89
A - Dérivés monosubstitués en 9, 1 et 2 89
B - Dérivés monomésosubstitués 92
C - Dérivés disubstitués -1,10 93
D - Effet péri dans le diméthyl-1,9 anthracène 94

CHAPITRE III - PHOTOPOLYMERISATION COMPAREE

I - Partie expérimentale 99
1° - Analyses 99
2° - Résultats expérimentaux 99

II - Interprétation des résultats 103
A - Stabilité des photopolymères 103
B - Etude comparée des rendements 103
1° - Généralités 103
2° - Dérivés halogénés 103
3° - Les nitriles 105
4° - Les diméthylanthracènes 108

CHAPITRE IV - ETUDE INFRAROUGE DE LA FREQUENCE DE VIBRATION ν (C≡N) DANS LES MONOMERES ET LES POLYMERES A FONCTION NITRILE 113

I - Les nitriles anthracéniques 114
1° - Les mononitriles 114
2° - Les dinitriles 114
3° - Les méthylcyanoanthracènes 115
4° - Les halogénocyanoanthracènes 115
5° - Le dicyano-10,10' dianthryle -9,9' 117

II - Nitriles dianthracéniques 119

RESUME et CONCLUSIONS 119

2ème Thèse : Proposition donnée par la Faculté.

TRANSFERTS T→T INTER ET INTRA MOLECULAIRES.

Vu.
Le Doyen : R. CALAS
29 septembre 1964

Vu & Permis d'imprimer
Le Recteur : J. BABIN
5 octobre 1964